Chem.
428 h/(2

Chem. 428 h (2

Lehrbuch der Chemie.

Zweiter Band.

2 x Rep. 2

57 S

Druck und Papier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

J. J. BERZELIUS.

FÜNFTE UMGEARBEITETE ORIGINAL-AUFLAGE.

(ZWEITE WOHLFEILERE AUSGABE.)

ZWEITER BAND.

MIT EINER TAFEL ABBILDUNGEN.

LEIPZIG,
ARNOLDISCHE BUCHHANDLUNG.
1856.

Gso. 28829

R VI a
ERZIEHER AKADEMIE
DER
ADOLF-HITLER-SCHULEN
Bayerische
Staatsbibliothek
MÜNCHEN
R VI a
(19382)

Inhalt des zweiten Bandes *).

METALLE.

	Seite
Allgemeine Eigenschaften	1
Eintheilung der Metalle	8
Metalle und Sauerstoff	9
» » Wasserstoff	23
» » Stickstoff	24
» » Schwefel	26
» » Salzbilder	32
» » Phosphor	32
» » Kohlenstoff	34
» » Bor	35
» » Kiesel	36
Verbindungen der Metalle unter sich	37
Vorkommen und Gewinnung der Metalle	41

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

1. Kalium	46
2. Natrium	86
3. Lithium	93
4. Ammonium, Ammoniak, Amid	96
5. Barium	128
6. Strontium	141
7. Calcium	144
8. Magnesium	153
9. Aluminium	157
10. Beryllium	167

*) Die Columnentitel sind als Ergänzung dieses Inhaltsverzeichnisses zu betrachten und zu benutzen.

Seite
11. Yttrium, Erbium, Terbium 173
12. Zirconium 181
13. Thorium 189

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

1. Selen 195
2. Tellur 228
3. Arsenik 249
4. Antimon 278
5. Chrom 311
6. Vanadin 332
7. Molybdän 344
8. Wolfram 358
9. Tantal 368
10. Titan 381

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold 395
2. Osmium 420
3. Iridium 434
4. Platin 452
5. Palladium 483
6. Rhodium 491
7. Silber 497
8. Quecksilber 522
9. Kupfer 545
10. Wismuth 570
11. Zinn 585
12. Blei 608
13. Cadmium 631
14. Zink 637
15. Nickel 651
16. Kobalt 671
17. Eisen 684
18. Mangan 755
19. Uran 773
20. — 22. Cerium, Lanthan und Didym 789

Bayerische Staatsbibliothek München

METALLE.

Bei Abhandlung der Metalle werde ich eine etwas andere Ordnung befolgen, als bei den Metalloiden. Bei Beschreibung der letzteren habe ich ihre Oxyde, Säuren und Sulfide für sich besonders angeführt, um dadurch Gelegenheit zu bekommen, allgemeine Begriffe von diesen wichtigen Klassen von Verbindungen zu geben. Bei den Metallen dagegen stelle ich bei jedem einzelnen die bekannten Verbindungen zusammen, welche dasselbe sowohl mit den Metalloiden, als auch mit den in der Reihe vorangehenden Metallen eingeht.

Ich habe schon im Th. I, S. 119, die Schwierigkeiten hervorgehoben, auf die man stöfst, wenn man eine bestimmte Grenze zwischen Metalloiden und Metallen zu ziehen versucht, und habe gezeigt, dass es keine Eigenschaften giebt, welche ausschliefslich die Metalle charakterisiren, daher es geschieht, dass der eine Verfasser den einen oder andern Körper den Metallen beizählt, welchen ein anderer unter die Metalloide aufnimmt, und dass es vielleicht am natürlichsten wäre, in die Klasse von Metalloiden auch die Grundstoffe aufzunehmen, welche in dem Folgenden unter der Benennung von elektronegativen Metallen aufgezählt werden, wodurch man einen natürlichen und bestimmten Eintheilungsgrund erhalten würde.

Ich habe die hier unter dem Namen Metalle beschriebenen Körper in drei Gruppen vertheilt, nämlich in 1) *Alkalische* und *Erd-Metalle,* d. h. Metalle, deren Oxyde Alkalien oder Erden genannt werden, wohin die folgenden 13 gehören: Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirkonium und Thorium. 2) *Elektronegative Metalle,* deren Verbindungen mit Sauerstoff vorzugsweise Säuren bilden. Es sind deren 10, nämlich: Selen, Tellur, Arsenik, Antimon, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Tantal und Titan. 3) *Eigentliche Metalle,*

deren Oxyde vorzugsweise mehr oder weniger starke Basen bilden. Sie zeichnen sich durch ihr gröfseres specifisches Gewicht aus, welches vor der Entdeckung der alkalischen Metalle als die, die Metalle am meisten charakterisirende Eigenschaft derselben angesehen wurde. Ihre Anzahl ist 22, nämlich: Gold, Platin, Iridium, Osmium, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Uran, Cer, Lanthan und Didym.

Diese Anordnung hat ihren Grund nur in der Bequemlichkeit, mit welcher sie sich auf diese Weise abhandeln lassen. Vor allen anderen muss der junge Chemiker diejenigen Metalle kennen lernen, welche die Alkalien bilden, indem sie bei fast allen chemischen Versuchen eine wichtige und unentbehrliche Rolle spielen, und aus diesem Grunde zu den Körpern gehören, die man von allen fast zuerst kennen lernen muss.

Die äufseren Eigenschaften, welche man im Allgemeinen als Kennzeichen der Metalle angenommen hat, sind:

a) *Undurchsichtigkeit*, sowohl im flüssigen als im festen Zustande. Ein Silberblatt von $^1/_{100000}$ Linie Dicke lässt nicht einen einzigen Lichtstrahl durch. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht absolut, denn ein $^1/_{2000}$ Zoll dickes Goldblatt erscheint ganz grün, wenn es gegen das Licht gehalten wird, was nicht der Fall sein würde, wenn die grünen Lichtstrahlen nicht durchdringen könnten.

b) *Metallglanz*. Dieser hängt von der Undurchsichtigkeit der Metalle ab, wodurch das Licht von ihrer Oberfläche vollkommner, als von anderen Körpern, zurückgeworfen wird. Sie besitzen diesen Glanz in verschiedenem Grade; unter den gewöhnlichen Metallen hat Platin den gröfsten Glanz, dann folgen, nach Leslie's Versuchen, Stahl, Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer, Zinn und Blei.

c) *Schmelzbarkeit*. Alle Metalle können geschmolzen werden. Sie behalten dabei ihre Undurchsichtigkeit, aber sie erfordern zum Flüssigwerden so ungleiche Temperaturen, dass, wenn Quecksilber bei — 38⁰ flüssig wird, Platin den höchsten Grad von Hitze, den wir durch Anblasen mit Sauerstoffgas, oder im Focus des Brennspiegels hervorbringen können, zum Schmelzen erfordert. Eisen und Platin werden vor dem Schmelzen weich, und können daher geschweifst werden. Beinahe alle Metalle nehmen, wenn sie aus der flüssigen Form

in die feste langsam und ungestört übergehen, eine regelmäfsige Krystallform an. Man bemerkt am besten diese Krystallisation, wenn man die Metalle, durch die Einwirkung einer schwachen elektrischen Säule, aus verdünnten Auflösungen herstellt. Das Metall setzt sich dann in glänzenden Krystallen auf dem negativen Leiter ab. Die krystallinische Textur beobachtet man öfters, wenn die Oberfläche eines nach dem Schmelzen erstarrten, aber nicht gehämmerten oder gewalzten Metalls mit einer schwachen Säure geätzt wird, wodurch die äufserste, zuerst erstarrte Oberfläche aufgelöst, und die krystallinische Textur entblöfst wird. Einige Metalle verdunsten bei geringer Hitze, andere fordern im Gegentheil ein heftiges Feuer, und die feuerfestesten, z. B. Gold und Platin, können nur im Focus grofser Brennspiegel verflüchtigt werden.

d) *Schwere* und *Dichtigkeit.* Das gröfsere eigenthümliche Gewicht bei den Metallen wurde sonst als ihre hauptsächlichste charakterisirende Eigenschaft angesehen, und vor der Zersetzung der Alkalien kannte man kein Metall, welches nicht wenigstens 6mal schwerer als das Wasser war. Die metallischen Radicale der Alkalien und der Erden sind dagegen weit leichter. Kalium z. B. schwimmt auf dem Wasser und auf gewöhnlichem Branntwein. Das gröfsere eigenthümliche Gewicht kann also deswegen nicht mehr ein unterscheidendes Merkmal sein, weil die Klasse der Metalle Körper enthält, die leichter als Wasser sind, wie z. B. Kalium, und wieder andere, welche das Wasser 19 bis 21mal an Schwere übertreffen, wie z. B. Gold und Platin.

e) *Die Eigenschaft, die Wärme und die Elektricität besser als andere Körper zu leiten,* ist einer der ausgezeichnetsten Charaktere der Metalle. Einige brennbare, nicht metallische Körper, z. B. die Kohle, sind Leiter der Elektricität, aber sehr schlechte Leiter der Wärme; andere, z. B. der Schwefel, leiten weder die Elektricität, noch die Wärme. In ihrer Eigenschaft, die *Elektricität* zu leiten, haben die Metalle eine so nahe Uebereinstimmung, dass man nur mit Schwierigkeit eine deutliche Verschiedenheit in ihrer Leitungsfähigkeit hat ausmitteln können, und sie übertreffen darin andere Körper so aufserordentlich, dass z. B. ein Cylinder von Wasser von 1 Zoll Länge, nach Cavendish, der Elektricität einen gleichen Widerstand leistet, wie ein eben so dicker Cylinder aus Eisen von 400

Millionen Zoll Länge. Sogar die Kohle leistet, nach Davy, der Elektricität einen mehrere tausendmal gröfsern Widerstand, als das Eisen oder das Platin, die doch unter den Metallen die schlechtesten Elektricitätsleiter sind. Aus einigen, mit einer sehr grofsen elektrischen Säule angestellten Versuchen hat Children gefolgert, dass die Eigenschaft der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich ungefähr wie ihr Leitungsvermögen für die Wärme verhält. Wir haben gesehen, dass die Elektricität bei ihrer Entladung nur dann Licht und Wärme hervorbringt, wenn die Masse des leitenden Körpers zu gering ist, und dadurch ihrem Durchgang Widerstand leistet. Wenn daher zwei gleich grofse Drähte von verschiedenen Metallen durch Entladung der nämlichen Quantität Elektricität ungleich stark erhitzt werden, so scheint daraus zu folgen, dass das am stärksten erhitzte Metall die Elektricität schlechter als das andere leitet. Children glaubt gefunden zu haben, dass einige Metalle nach folgender Ordnung die besten Leiter der Elektricität sind: Silber, Zink, Gold und Kupfer. H. Davy fand, dass das Vermögen der Metalle, die Elektricität zu leiten, sich mit der Temperatur verändert. Durch Erhöhung der Temperatur wird es vermindert und umgekehrt. Wenn z. B. ein Metalldraht durch die Entladung einer starken elektrischen Säule in der Luft rothglühend wird, so kann er nicht mehr die ganze Menge der Elektricität in der Säule ausladen. Lässt man den Draht dann durch Oel, Alkohol, Wasser, kurz durch ein erkaltendes Medium, gehen, so wird er nicht mehr rothglühend, und entladet nun die Säule gänzlich. Hierdurch erklärt Davy einen sehr interessanten, von ihm angestellten Versuch: Wenn man in einen elektrischen Kreis einen 4—6 Zoll langen, so dünnen Platindraht bringt, dass die Elektricität, welche durch ihn hindurchgeht, ihn in seiner ganzen Länge rothglühend macht, und nun irgend einen Theil desselben durch die Flamme einer Spirituslampe weifsglühend macht, so erkaltet augenblicklich der Ueberrest des Drahts bis unter die Temperatur des sichtbaren Glühens. Legt man umgekehrt an irgend eine Stelle des rothglühenden Drahts ein Stück Eis, oder treibt auf dieselbe einen Strom kalter Luft, so werden augenblicklich alle anderen Theile des Drahts viel heifser, und kommen vom Rothglühen zum Weifsglühen. Um das verschiedene Leitungsvermögen einiger Metalle zu bestimmen, nahm Davy Drähte

von denselben Dimensionen, und versuchte, wie viel Paare einer kräftigen elektrischen Säule sie so auszuladen vermochten, dass keine bemerkbare Wirkung in einem zugleich angebrachten Wasser-Zersetzungsapparat sichtbar wurde. Er fand dann, dass Eisen 6, Platin 11, Zinn 12, Kupfer und Blei 56, und Silber 65 Paare völlig zu entladen vermochten, wodurch die Ordnung, in welcher sie die Elektricität leiten, sich bestimmen lässt. Die in den schlechteren Leitern erregte Hitze macht aber eine genaue Berechnung des relativen Leitungsvermögens unmöglich. Davy fand weiter, dass dieses Vermögen in einem jeden Metalle mit der Masse des Metalls proportional ist, nicht aber mit dessen Oberfläche, und dass es mit der Länge des leitenden Stücks im umgekehrten Verhältnisse steht. Wenn z. B. ein Platindraht, von $1/_{220}$ Zoll Dicke und 6 Zoll Länge, 10 Plattenpaare entlud, so wurden 20 Paare von einem 3 Zoll langen und eben so dicken entladen. Wenn eine gewisse Länge eines Metalldrahts eine gewisse Anzahl Paare einer elektrischen Säule entladet, so wird ein 6mal schwererer Draht von derselben Länge, oder, was auf eins herauskommt, 6 solche Drähte eine 6mal so grofse Anzahl entladen. Davy versuchte, auf diese Thatsachen eine andere Methode zu gründen, um das ungleiche Leitungsvermögen verschiedener Metalle ausfindig zu machen, indem er Metalldrähte von gleicher Dicke nahm, und von jedem die Länge bestimmte, welche genau nöthig war, um die nämliche elektrische Säule vollkommen zu entladen. Es fanden sich dann folgende Längenverhältnisse:

Silber	60
Kupfer	55
Gold	40
Blei	38
Platin	10
Palladium	9
Eisen	8,

welche Zahlen daher das relative Leitungsvermögen dieser Metalle ausdrücken.

Becquerel hat durch später angestellte Versuche, bei welchen er sich zur Messung des Leitungsvermögens verschiedener Körper einer in einem elektromagnetischen Multiplicator eingeschlossenen Magnetnadel bediente, gefunden, dass, wenn

Drähte desselben Metalls dasselbe Leitungsvermögen haben sollen, das Verhältniss der Länge zum Durchschnitt bei ihnen gleich sein muss, welches im Ganzen genau Davy's Resultat ist. Was dagegen das ungleiche Leitungsvermögen bei gleich grofsen Drähten von verschiedenen Metallen betrifft, so fand er Resultate, welche von denen Davy's abweichen, nämlich:

Kupfer	100
Gold	93,60
Silber	73,60
Zink	28,50
Platin	16,40
Eisen	15,80
Zinn	15,50
Blei	8,30
Quecksilber	3,45
Kalium	1,33.

Nach Versuchen von Pouillet verhält sich das Elektricitäts-Leitungsvermögen folgender Metalle wie die beistehenden Zahlen:

Silber (mit 0,014 Kupfer)	860
Kupfer	730
Silber (mit 0,052 Kupfer)	656
Gold, reines,	623
Silber (mit 0,2 Kupfer)	569
Garkupfer	224
Messing	194
Eisen	121
Gold (18karätiges)	109
Platin	100.

Im Uebrigen hat Peltier gezeigt, dass geringe Unterschiede in dem Molecularzustande der Metalle Verschiedenheiten in deren Leitungsvermögen der Elektricität bewirken. Wird Kupfer durchgeglüht, so leitet es nachher besser. Der Stahl leitet vor dem Härten besser, als nachher.

Von dem ungleichen Wärme-Leitungsvermögen der Metalle habe ich schon bei Abhandlung der Wärme geredet (Vgl. Th. I, S. 41).

f) Geschmeidigkeit und *Dehnbarkeit* kommen nicht allen Metallen zu. Einige zerspringen unter dem Hammer und lassen sich pulvern. Andere können bis zu einem gewissen

Grade ausgehämmert werden; setzt man aber das Schmieden weiter fort, so bekommt das Metall Risse. Wird es dann geglüht, so kann es auf's Neue ausgeschmiedet werden. Man leitet dieses davon her, dass die kleinsten Theile, welche im Begriff waren, durch das Schmieden von einander gerissen zu werden, durch das Glühen auf's Neue an einander haften. Während des Schmiedens erhält das Metall eine gröfsere Dichtigkeit, es entwickelt sich Wärme, und das eigenthümliche Gewicht wird erhöht. Durch gewisse Handgriffe kann man einen eisernen Nagel so schmieden, dass er dadurch glühend wird.

Man theilte früher die Metalle nach ihrer Geschmeidigkeit in vollkommene, dass heifst schmiedbare, und in Halbmetalle, welche unter dem Hammer zerspringen, ein. Wir haben aber diese Benennungen gegen die Ausdrücke geschmeidige und spröde Metalle ausgetauscht. Die geschmeidigen zeichnen sich durch ihre Zähigkeit aus, und es ist deswegen eine sehr bedeutende Kraft nöthig, um ihre kleinsten Theile durch Zerreifsen von einander zu trennen. In Hinsicht der Zähigkeit ergiebt sich folgende Ordnung: Eisen, Kupfer, Platin, Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei.

g) *Weichheit.* Die meisten Metalle sind bis zu einem gewissen Grade weich. Diese Eigenschaft, verbunden mit ihrer Zähigkeit, macht es möglich, sie in Drähte zu ziehen, und sie können auch deswegen Eindrücke von anderen härteren Körpern annehmen. Es giebt jedoch Metallverbindungen, die an Härte wenigen andern Körpern nachstehen, z. B. kohlehaltiges Eisen (Stahl, weifses Roheisen), Phosphoreisen Phosphorkupfer. — Diese nun erwähnten Eigenschaften machen die gemeinschaftlichen äufseren Charaktere der Metalle aus.

Ihre gemeinschaftlichen chemischen Eigenschaften sind, dass sie sich verbinden können: 1) mit Sauerstoff, 2) mit den brennbaren, nicht metallischen Körpern (Metalloiden), 3) mit einander, und 4) endlich, dass sie sich mit oxydirten Körpern nicht vereinigen können, ohne vorher selbst mit Sauerstoff verbunden zu sein. Wegen dieses Mangels an Verwandtschaft zwischen Metallen und oxydirten Körpern, behalten erstere, wenn sie in Thontiegeln mit Flüssen von Erden oder mit Glas geschmolzen werden, eine gewölbte Oberfläche, oder bilden, in kleineren Quantitäten, runde Körner. Ehe ich aber diese

chemischen Eigenschaften der Metalle näher entwickele, werde ich zuerst ihre Namen und ihre Eintheilung anführen.

Nachdem man die Radicale der Erden und Alkalien kennen gelernt hatte, glaubte man anfangs, diese von den eigentlichen Metallen trennen zu müssen, weil sie leichter und brennbarer waren, als alle vorher bekannten Körper. Ich muss jedoch erinnern, dass, obgleich eine solche Eintheilung nicht ohne Bequemlichkeit sein würde, sie in Hinsicht dieser metallischen Radicale unnatürlich wäre. Sie kann daher nur für die charakteristischen Verschiedenheiten der oxydirten Metalle, die wir in Alkalien, Erden und Metalloxyde eintheilen, angenommen werden. An diese letztgenannte Eintheilung sind wir schon gewöhnt, und die Abschaffung derselben würde mehr Verwirrung als Erleichterung verursachen. Doch ist diese Eintheilung nur künstlich, denn es giebt zwischen diesen drei Abtheilungen der oxydirten Metalle keine natürliche Grenze. Wir werden sehen, dass zwischen Erden und Alkalien keine recht bestimmte Grenze zu finden ist, weswegen auch einige Chemiker gewisse Erden zu den Alkalien gerechnet haben. Eben so wird man in der folgenden Reihe finden, dass die Grenzlinie zwischen Erde und Metalloxyd unbestimmt ist; z. B. zwischen Thonerde, Zirkonerde, Kieselsäure, Tantalsäure, Titansäure, Zinnoxyd, Antimonsäure, oder: Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Ceriumoxydul, Bleioxyd. Der mit den Eigenschaften dieser Körper schon Vertraute findet einen so allmäligen Uebergang von der einen Klasse zu der andern, dass er gewiss keine natürliche Grenze entdecken wird.

Wir werden hier die Metalle in zwei Abtheilungen abhandeln, nämlich: 1) die Radicale der Alkalien und der Erden, und 2) die Radicale der eigentlich sogenannten Metalloxyde und Metallsäuren. Die ersteren zeichnen sich durch ihre gröfsere Leichtigkeit aus. Die meisten sind entweder leichter oder unbedeutend schwerer als Wasser, und mehrere so brennbar, dass sie, bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, Wasser zersetzen. Sie werden nach ihren schon längst bekannten Oxyden genannt, deren lateinischen Namen man die Endigung des Neutrum gegeben hat. Sie sind: *Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Beryllium, Yttrium, Zirkonium, Thorium.*

Unter diesen Metallen werden wir aufserdem einen zusammengesetzten Körper abhandeln, welcher die meisten Eigenschaften der Metalle besitzt, nämlich das *Ammonium*, welches sich aus dem Ammoniak bildet, einem Alkali, welches sich zum Ammonium analog verhält, wie die anderen Alkalien zu ihren metallischen Radicalen.

Die zweite Abtheilung zerfällt wiederum in zwei Unterabtheilungen:

1) Elektronegative Metalle, d. h. solche, die in Verbindung mit Sauerstoff eine gröfsere Neigung haben, Säuren zu bilden, als Salzbasen darzustellen. Diese sind: *Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Antimon, Tantal, Titan.*

2) Elektropositive Metalle, welche vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil salzartiger Verbindungen ausmachen. Diese sind: *Gold, Osmium, Iridium, Platin, Rhodium, Palladium, Silber, Quecksilber, Uran, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Cerium, Lanthan, Didym.* Die Metalle in diesen beiden Unterabtheilungen sind alle mehr als 4mal schwerer als Wasser, sehr wenige unter ihnen werden bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Kosten der Luft oder des Wassers oxydirt, und die Oxyde dieser Metalle lassen sich, bei einer hinreichend hohen Temperatur, durch Kohlenpulver metallisch wieder herstellen. Vom Kalium werden sie bei einer sehr gelinden Hitze reducirt.

Metalle und Sauerstoff.

Ich habe schon in dem Abschnitt vom Sauerstoff angeführt, dass brennbare Körper denselben in verschiedenen Verhältnissen aufnehmen, und ich habe dort die Begriffe von Oxyd und Oxydul und den verschiedenen Säure-Stufen bestimmt. Die Metalle weichen in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff von einander ab, sie nehmen sehr verschiedene Mengen davon auf und erfordern ungleiche Temperaturen, um damit verbunden werden zu können. Einige werden in der offenen Luft sogleich oxydirt, sogar in strenger Kälte, wie z. B. Kalium und Mangan, andere noch ehe sie zu glühen anfangen, z. B. Blei, Zink und Zinn, und noch andere können gar nicht auf Kosten der Luft oxydirt werden, z. B. Gold, Silber und Platin.

Nach v. Bonsdorff's sorgfältigen Versuchen oxydirt sich kein Metall, selbst nicht Kalium und Mangan, in einer vollkommen trocknen, und von Kohlensäuregas und anderen fremden Einmengungen befreiten Luft. Es ist immer etwas Fremdes erforderlich, welches die Vereinigung des Metalls mit Sauerstoff einleitet, gleichwie es einer Säure bedarf, um die Oxydation des Zinks oder Eisens auf Kosten des Wassers einzuleiten. Das Wasser in der Luft reicht hin, die Oxydation des Kaliums und Natriums zu veranlassen, aber nicht die des Mangans, welches sich in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft erhält *), wenn diese frei von Kohlensäuregas ist, dessen Gegenwart in der Luft hauptsächlich die Oxydation der Metalle in Folge der Bildung eines kohlensauren Salzes einleitet. Die Einmengung anderer saurer Gase zeigt sich noch wirksamer. In höheren Temperaturen ist dieser fremde Einfluss nicht erforderlich. Die meisten Metalle oxydiren sich leicht in der Glühhitze, auch wenn die Luft weder Wasser- noch Kohlensäuregas enthält, wofür die von Brunner eingeführte Bereitungsmethode des Stickgases aus der Luft einen Beweis giebt. Diese Oxydationsmethode der Metalle kann häufig bei genaueren chemischen Versuchen im Kleinen vortheilhaft angewendet werden.

Auf nassem Wege lassen sich die meisten Metalle oxydiren. In reinem luftfreien Wasser oxydiren sich die alkalischen Metalle unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Von lufthaltigem Wasser werden mehrere derjenigen Metalle allmälig oxydirt, welche nicht das Vermögen haben, Wasser zu zersetzen. Dabei wird der aus dem Luftgehalt des Wassers weggenommene Sauerstoff fortwährend aus der über dem Wasser ruhenden Atmosphäre ersetzt. Gewisse Metalle oxydiren sich auf Kosten des Wassers, wenn man eine Säure hinzusetzt, deren Vereinigungsstreben zum Oxyd das des Metalls zum Sauerstoff erhöht, wie ich bereits Th. I., S. 146 bei der Bereitung

*) Ich muss hierbei erinnern, dass das Mangan, wenn es bei seiner Reduction Gelegenheit hatte sich mit Silicium zu vereinigen, sehr gut aufbewahrt werden kann, und dass es selbst von Säuren schwieriger angegriffen wird, aber dass sich reines Mangan, wenn es in einem schlecht verschlossenen Gefäſse aufbewahrt wird, in sehr kurzer Zeit in Mangan-oxyd-Oxydul verwandelt. Es ist unbekannt, von welcher Beschaffenheit das Metall war, mit welchem v. Bonsdorff seine Versuche machte.

des Wasserstoffgases aus Zink und verdünnter Schwefelsäure angegeben habe. Kaustisches Alkali hat dieselbe Wirkung, wie Säuren, in den Fällen, wo das Oxyd des Metalls in der alkalischen Flüssigkeit löslich ist. Daher entwickelt Zink aus Wasser Wasserstoffgas, sowohl wenn dieses mit kaustischem Alkali vermischt ist, als auch wenn es eine Säure enthält, und die Entwickelung von Wasserstoffgas dauert fort, bis das Alkali oder die Säure mit Zinkoxyd gesättigt ist. Hat dagegen das Metalloxyd keine Neigung, sich mit dem Alkali zu vereinigen, so verhindert dessen elektrischer Einfluss auf das Metall die Oxydation desselben auf Kosten der von dem Wasser aufgelösten Luft.

Der elektrische Strom oxydirt die meisten Metalle auf Kosten des Wassers, wenn dieselben den positiven Leiter des Stroms ausmachen, wie ich schon im ersten Theile bei der elektrischen Säule angeführt habe.

Die meisten Metalle werden durch Salpetersäure oxydirt, besonders wenn dieselbe nicht höchst concentrirt ist, und wenn sie gleichzeitig einen niedrigeren Oxydationsgrad des Stickstoffs enthält, wie ich bei Beschreibung dieser Säure erwähnt habe. Einige Metalle, die nicht auf Kosten der Salpetersäure oxydirt werden, können durch ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure, oder durch das sogenannte Königswasser mit Chlor vereinigt und in dieser Verbindung aufgelöst werden, aus der man sie dann durch Alkali in Gestalt von Oxyden abscheiden kann, indem sich dabei das Radical des Alkali's mit dem Chlor vereinigt, während das aufgelöste Metall mit dem Sauerstoff des Alkali's zusammentritt. Iridium, Osmium (wenn dieselben der Glühhitze ausgesetzt gewesen sind), Chrom, Tantal, Titan und Zirkonium können auf diese Weise nicht mit Chlor vereinigt werden, auch werden dieselben nicht von Salpetersäure angegriffen. Aber mehrere derselben lassen sich mit Fluor vereinigen, wenn man sie mit Fluorwasserstoffsäure, entweder allein oder gemengt mit Salpetersäure, behandelt, worauf sie durch Alkali als Oxyde niedergeschlagen werden können. Iridium und Rhodium können nicht auf nassem Wege in Oxyde verwandelt werden.

Bei diesen Operationen wird im Allgemeinen das am meisten basische Oxyd der Metalle hervorgebracht, aber dasselbe kann dann, nachdem es durch Alkali abgeschieden worden ist,

auf nassem Wege höher oxydirt werden, wenn man es mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und Chlorgas einleitet; das Chlor vereinigt sich dabei mit einem Theil des Metalls zu Chlorid, während ein anderer Theil des Oxyds den durch das Chlor ausgetriebenen Sauerstoff aufnimmt und damit ein höheres Oxyd bildet, welches in den meisten Fällen ein Superoxyd ist.

Auf trockenem Wege hat man, aufser dem Glühen in der Luft, mehrere Methoden, um Metalle mit Sauerstoff zu vereinigen, entweder direct oder zunächst mit Chlor zu löslichen Chlorverbindungen, aus denen dann die Metalle durch Alkali als Oxyde niedergeschlagen werden können. Sie sind:

a) Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder mit chlorsaurem Kali. Da diese Oxydation gewaltsam geschieht, so pflegt man das Gemenge von dem zu Pulver geriebenen Metall und einem von diesen Salzen nachher mit der 12- bis 20fachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons zusammen zu reiben und dann das Gemenge in einem Tiegel zu erhitzen. Es brennt dann langsam ab und ohne dass etwas umhergeworfen wird, worauf man das Metalloxyd durch Auflösen der Salzmasse in Wasser abscheidet. Diese Methode ist jedoch nicht bei den Metallen anwendbar, welche sich in Säuren verwandeln können, weil diese sich mit dem Alkali vereinigen und aufgelöst werden. — Im Grofsen, wo man auf Sprützen bei der Verbrennung keine Rücksicht zu nehmen hat, mengt man ein Metall oder ein Schwefelmetall mit der Quantität von Salpeter, die zur Oxydation erforderlich ist, und wirft kleine Portionen von dem Gemenge nach einander in einen Tiegel, der vorher im Boden bis zum Glühen erhitzt worden ist.

b) Durch Schmelzen mit dem Hydrat von Kali oder Natron. Das Metall oxydirt sich dabei entweder auf Kosten des Hydratwassers, was jedoch nur bei denen geschieht, deren Vereinigungsstreben zum Sauerstoff hinreichend grofs ist, um daraus den Wasserstoff abzuscheiden, oder auf Kosten der Luft. Bei einer fortdauernden Glühhitze mit dem Alkali nimmt dieses Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Superoxyd, während es eine entsprechende Quantität Wasser abgiebt. Das Metall reducirt darauf das an der Oberfläche gebildete Superoxyd zu wasserfreiem Alkali, welches sich rasch wieder in Superoxyd verwandelt, und auf diese Weise schrei-

tet die Oxydation fort, so dass das Metall zuletzt in ein Superoxyd verwandelt werden kann, welches während des Erstarrens krystallisirt und in Krystallform erhalten werden kann, wenn man nachher das Alkali in Wasser auflöst.

c) Durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali. Das Metall oxydirt sich dann in der Glühhitze auf Kosten der Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, und dies dauert fort, bis entweder alles Metall oxydirt, oder bis das Salz in ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit dem schwefelsauren Metalloxyd verwandelt ist. Durch Zersetzung des Salzes mit Alkali kann man dann das Metalloxyd abscheiden.

d) Die Metalle können auch auf Kosten anderer Metalloxyde oxydirt werden, aber man erhält dann nur in dem Falle ein reines Präparat, wenn man Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel anwendet, indem sich bei hinreichender Erhitzung das reducirte Quecksilber verflüchtigt, und der im Ueberschuss zugesetzte Theil von Quecksilberoxyd zersetzt wird, in Sauerstoffgas und in Metall, die sich ebenfalls beide verflüchtigen.

e) Metalle, die sich auf nassem Wege nicht mit Chlor vereinigen lassen, können auf trocknem Wege damit vereinigt werden, wenn man sie mit einer hinreichenden Menge von Chlorkalium oder Chlornatrium mengt und das Gemenge in einem Porzellanrohr oder in einer Glaskugel bis zum schwachen Glühen erhitzt, während trocknes Chlorgas darüber geleitet wird. Dadurch entsteht ein Doppelchlorid, welches, nachdem sich alles Metall mit Chlor vereinigt hat, erkaltet in Wasser aufgelöst wird. Aus dieser Lösung wird dann das Metalloxyd durch Alkali niedergeschlagen, dessen Sauerstoff sich mit dem Metall vereinigt und dessen Radical dafür mit Chlor in Verbindung tritt. In diesem Fall wird die Vereinigung des Metalls mit Chlor durch das Vereinigungsstreben des alkalischen Chlorürs zu dem Metallchlorid bedingt.

Mehrere andere, für gewisse Metalle specielle Oxydationsmethoden sollen weiter unten angeführt werden.

Ein mit Sauerstoff verbundenes Metall hat sein metallisches Ansehen verloren, und ist in einen erdigen, weifsen, oder auch gefärbten Körper verwandelt worden. Es gleicht in diesem Zustande einer Erde, und wurde deshalb von den älteren Chemikern, mit einer Art von Vorgefühl von der gleichar-

tigen Zusammensetzung der Metalloxyde und der Erden, *Metallkalk* genannt.

Bei einigen Metallen kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe. Die meisten aber haben zwei, und einige haben mehrere. Bisweilen können sich alle Oxydationsstufen mit Säuren zu Salzen verbinden, z. B. die des Eisens und des Zinns, oft hat nur die niedrigste Oxydationsstufe diese Eigenschaft, indem die höheren sich mit Basen verbinden können, z. B. bei Chrom und Antimon, und bisweilen haben alle Oxydationsstufen eines Metalls die Natur einer Säure, z. B. beim Arsenik.

Die Metalloxyde verbinden sich unter sich. Die Verbindungen der elektropositiven Oxyde, oder der Sauerstoffbasen, mit den elektronegativen Oxyden, oder Sauerstoffsäuren bilden die sogenannten *Sauerstoff-Salze,* wovon ich die nähere Auseinandersetzung bei Abhandlung der Salze im Allgemeinen geben werde. Allein auch Oxyde, die offenbar beide elektropositiv sind, können sich unter sich verbinden, wie z. B. das Bleioxyd mit Kalkerde, im Schmelzen Kupferoxyd mit Kali u. s. w. Solche Verbindungen rechnen wir nicht zu den eigentlichen Salzen, obgleich ihr Dasein auf demselben, wiewohl schwächern Gegensatz beruht. Die bekannten Verbindungen der Art werde ich bei demjenigen ihrer Bestandtheile beschreiben, welcher in der Ordnung dem andern folgt. — Auch das Wasser verbindet sich mit den Metalloxyden. Diese Verbindungen werden *Hydrate* genannt. Da mehrere der stärkeren Sauerstoffbasen gewöhnlich im Zustande von Hydraten gebraucht werden, so werde ich die Hydrate nicht unter den Salzen, sondern sogleich bei den Basen selbst beschreiben. Von den stärksten Basen wird das Wasser mit solcher Kraft gebunden, dass es selbst nicht im Feuer auszutreiben ist; andere verlieren es bei mäfsiger Hitze, noch andere schon beim Kochen in Wasser, und einige verbinden sich gar nicht damit. Im Zustande von Hydraten verbinden sich die Basen mit anderen Körpern viel leichter, als im wasserfreien Zustande. Gewöhnlich vereinigt sich ein Oxyd mit Wasser in einem solchen Verhältniss, dass beide gleiche Mengen Sauerstoff enthalten; indessen finden, wiewohl weniger allgemein, auch andere Verhältnisse statt.

Die oxydirten Metalle können auf mehrfache Weise ihres Sauerstoffs beraubt und dadurch in den metallischen Zustand

zurückgeführt, oder, wie wir es nennen, *reducirt* werden.

Die Oxyde einiger Metalle werden beim Glühen zerlegt, der Sauerstoff entweicht in Gasform, und das Metall bleibt rein zurück. Diese werden edle Metalle genannt, weil sie bei der Bearbeitung im Feuer keinen Abgang erleiden. Dahin gehören: Gold, Platin, Silber, Iridium. Andere werden bei einer gewissen Temperatur oxydirt, und geben bei einer noch höheren den Sauerstoff wieder von sich; solche sind: Palladium, Rhodium, Quecksilber, Nickel und Blei. Man giebt von den edlen Metallen an, dass sie durch starke elektrische Schläge oxydirt werden können. Van Marum hat mit der Teyler'schen Elektrisirmaschine solche Versuche angestellt. Er leitete sehr starke elektrische Schläge durch feine Drähte von Platin, Gold, Silber u. m. a.; die Drähte wurden zerstoben und verflüchtigt. Den feinen Staub, als welchen sich das Metall nachher aus der Luft absetzte, hat man für ein Oxyd gehalten. Obschon es nicht zu leugnen ist, dass der feine Metallstaub, während des Erkaltens, eine für die Oxydation günstige Temperatur hat bekommen können, wodurch er in diesem Zustande der feinsten mechanischen Zertheilung in Oxyd hat umgewandelt werden können, so zeigten sich doch ganz die nämlichen Erscheinungen, wenn das zerstobene Metall mit Wasserstoffgas umgeben war. Gold und Platin haben übrigens eine so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie sich nicht einmal auf der positiven Seite in der elektrischen Säule oxydiren, und werden nur dann in der Flüssigkeit aufgelöst, wenn sie mit einer Chlorwasserstoff haltenden Flüssigkeit umgeben sind.

Die Reduction der Metalle kann, wie gesagt, auf verschiedene Art geschehen. Die edlen Metalle werden reducirt, wenn ihre Oxyde zum Glühen erhitzt werden, wobei der Sauerstoff als Gas entweicht. Die Oxyde der unedlen Metalle dagegen haben den Zusatz eines Körpers nöthig, welcher zum Sauerstoff ein gröfseres Vereinigungsstreben hat, als sie selbst besitzen. Das Metalloxyd wird dann mit Kohlenpulver vermischt und einer so starken Hitze ausgesetzt, als das Metall zum Schmelzen nöthig hat. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Metalloxyds, je nach ungleich grofsem Zusatz von Kohle und nach der ungleichen Leichtigkeit, mit der das Metall den Sauerstoff abgiebt, zu Kohlensäuregas oder zu Kohlenoxydgas,

häufig auch zu einem Gemenge von beiden, die gasförmig entweichen. Man nimmt diese Reduction gewöhnlich in feuerfesten Thontiegeln, vorzüglich in hessischen, vor, die man mit einem Deckel oder einem umgekehrt aufgesetzten kleinern Tiegel bedeckt, indem man dabei die Fugen mit einer Mischung von gebranntem und ungebranntem feuerfesten Thon zuklebt. Bisweilen setzt man in den Thontiegel eine passende Kohle, worein man für die zu reducirende Masse ein Loch gebohrt hat, welches man, nach Eintragung des zu reducirenden Oxyds, mit einem Pfropfen von Kohle verschliefst. Bei anderen Gelegenheiten füttert man den Tiegel auf der inwendigen Seite mit einer dicken Bekleidung eines Gemenges von Thon, Sand und Kohlenpulver aus. Will man das Metall zu einer Masse zusammengeschmolzen haben, so ist ein wesentlicher Umstand bei der Reduction ein Zusatz von Fluss, womit das Gemenge von Oxyd und Kohlenpulver im Tiegel bedeckt wird. Man bedient sich zum Fluss eines reinen, metallfreien Glases, entweder allein oder mit Flufsspath vermischt. Borax kann ebenfalls angewandt werden. Diese Masse schmilzt gewöhnlich, noch ehe die Reduction angefangen hat, so dass die neugebildeten kleinen Metalltheile davon umgeben und bedeckt werden. Durch die Bewegung, worin der Fluss durch entwickelte Gasarten während der Reduction versetzt wird, treffen sich die Metalltheile und sammeln sich zu einem gröfsern Korn an, welches vom flüssigen Glase gegen die Einwirkung der durch die Poren des Tiegels eindringenden Luft geschützt wird. Ohne einen solchen Fluss würde man die Metallkörner zerstreut, und oft an der Oberfläche sehr angelaufen erhalten. Beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Feuer pflegt man ihn gelinde anzustofsen, damit solche Metallkörner, die im Flusse zerstreut liegen, sich sammeln können. Einige Metalle erfordern eine sehr starke Hitze, um reducirt und geschmolzen zu werden; die meisten werden weit unter ihrem Schmelzpunkt reducirt. Der erhaltene Metallklumpen wurde von den älteren Chemikern *Regulus* genannt; daher die Benennung regulinisch, was metallisch bedeutet. Bei diesen Reductionen mit Kohlenpulver erhält man das Metall selten rein, sondern öfters mit Kohle, Kiesel und, wenn man Borax angewandt hat, auch mit Bor verbunden. Um es so rein, wie nur möglich, zu erhalten, muss man nicht mehr Kohlenpulver zusetzen, als zur Reduc-

tion des Metalls gerade nöthig ist, oder etwas weniger. Wenn der Sauerstoffgehalt des Oxyds bekannt ist, wird der Zusatz von Kohle darnach bestimmt. 100 Th. Sauerstoff nehmen 75,12 Th. Kohle auf, um Kohlenoxydgas zu bilden. Dabei muss man jedoch berücksichtigen, dass bei der ersten Einwirkung der Hitze eine Portion Kohlensäure erzeugt wird, und dass die Metalle, welche zum Sauerstoff ein geringes Vereinigungsstreben haben, viel Kohlensäuregas geben. Sie bedürfen daher weniger Kohle, um reducirt zu werden. Die Reduction geschieht in einem Wind- oder Zugofen, oder vor dem Gebläse in einer Esse. Holzkohlen geben weniger Hitze als Steinkohlen, und die stärkste Hitze wird durch geglühete Steinkohlen (Coaks) in einem Ofen hervorgebracht, in welchen die Luft des Gebläses durch acht durch die Wände des Ofens einmündende, und in derselben horizontalen Ebene liegende Oeffnungen eingeführt wird. (Siehe das Nähere im Art. Oefen im letzten Theil.) Er erfordert Tiegel von sehr feuerfestem Thon; die hessischen Tiegel pflegen darin bald zu schmelzen.

Statt Kohle kann man sich bei der Reduction eines andern Metalls bedienen, das eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das zu reducirende Metall, hat; das letztere bekommt aber dabei immer eine Zumischung vom erstern. Man bedient sich zu solchen Reductionen am besten des Kaliums, und nimmt dieses nachher durch zugegossenes Wasser weg, welches das Kalium oxydirt und auflöst, wobei das reducirte Metall in porösem oder selbst pulverförmigem Zustande zurückbleibt.

Bisweilen ist es der Fall, dass ein Metall, welches bei niedrigeren Temperaturen eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als ein anderes, dieses bei einer höhern Temperatur an Verwandtschaft übertrifft. Dieses ist der Fall, wenn jenes bei der höhern Temperatur flüchtig ist. Z. B. Eisenoxydul wird vom Kalium bei sehr geringer Wärme reducirt, Kaliumoxyd wird im Gegentheil, bei der Schmelzhitze des Gusseisens, vom Eisen reducirt, wobei das abgeschiedene Kalium verflüchtigt und metallisch sublimirt wird.

Häufig bedient man sich des Wasserstoffgases zur Reduction der Metalloxyde, wie schon bei Beschreibung des Wasserstoffs, Th. I, S. 164, erwähnt wurde. Da aber die Reduction mit Wasserstoffgas eine so starke Erhitzung erfordert, dass

sie das Glas nicht aushält, sondern dieses dadurch erweicht oder schmilzt, so legt man das Oxyd auf ein schmales und langes, fast kahnförmiges Gefäfs von Porzellan und schiebt dieses in ein Porzellanrohr, das durch einen passenden Ofen gelegt wird, so dass das Oxyd darin bis zum stärksten Glühen erhitzt werden kann, während man wasserfreies Wasserstoffgas hindurchleitet. Stellt man die Operation mit gröfseren Quantitäten von Oxyd an, so füllt man den Theil des Rohrs, welcher hinreichend erhitzt werden kann, mit dem Oxyd an. Bei der Reduction im Porzellanrohr findet die Schwierigkeit statt, dass sich, wenn man die Oeffnung desselben, aus welcher das Gas heraustritt, mit einem, mit dem Ableitungsrohre versehenen Korke verschliefst, Wasser in dem kältern Theile des Rohrs vor dem Korke ansammelt, so dass man nicht sehen kann, ob die Reduction beendigt ist und die Wasserbildung aufhört. Es ist daher besser, um die Oeffnung des Rohrs eine conische Kautschuckröhre zu binden und in dem engern Ende derselben ein Glasrohr zu befestigen. Giebt man dann dem Porzellanrohr eine geneigte Lage im Ofen, so fliefst das condensirte Wasser in das Kautschuckrohr und aus diesem direct durch das Glasrohr, dem man eine geneigte Stellung gegeben hat, heraus. Wenn dieses zuletzt trocken wird, so ist die Operation beendigt, und man lässt das Metall dann in dem Wasserstoffgasstrome erkalten. Es versteht sich, dass man zu den Metallen, welche in der Reductionshitze schmelzen, immer ein kahnförmiges Gefäfs anwenden muss, worin es geschmolzen zusammengehalten wird.

Die meisten Metalle, welche von Wasserstoff reducirt werden, lassen sich auch dadurch herstellen, dass man ihr oxalsaures Salz der trocknen Destillation aussetzt, wobei man Kohlensäuregas mit oder ohne Wasserdämpfe erhält, und das Metall in Pulverform zurückbleibt.

Auch ohne Einwirkung des Feuers können die Metalloxyde auf verschiedene Art reducirt werden. Der elektrische Strom ist, wie schon bei den chemischen Wirkungen der Elektricität angeführt wurde, von allen das kräftigste Reductionsmittel, und es giebt kein Metalloxyd, welches nicht das Metall reducirt auf den negativen Leiter absetzt, wenn der Strom hinreichend stark ist und die Nebenumstände richtig beobachtet worden sind. Selbst äufserst schwache Ströme veranlassen, wenn man

sie bei völligem Ausschluss der Einwirkung von Luft lange Zeit, z. B. einige Monate lang fortwirken lässt, die Reduction von Körpern, welche sonst äufserst schwierig wieder herzustellen sind. Bei langsamen Reductionen durch einen schwachen elektrischen Strom schiefst gewöhnlich das reducirte Metall in Krystallen an. Diese Reductionen durch den elektrischen Strom geschehen auch, wenn das Metall mit Schwefel oder mit Chlor verbunden ist und die Verbindung sich in dem Liquidum aufgelöst befindet, durch welches der elektrische Strom geht.

Die Reduction durch den elektrischen Strom hat technische Anwendungen erhalten, die hier erwähnt zu werden verdienen, nämlich zur Ueberziehung eines weniger edlen Metalls mit einem edleren, z. B. zur Vergoldung, Versilberung, Platinirung, und zu der sogenannten Galvanotypie. In Betreff der ersten Anwendung hat man gefunden, dass sie weniger leicht glückt aus Lösungen der Sauerstoffsalze oder der Chloride, weil die reducirte Metallhaut dann nicht recht fest haftet, aber dass sie vortrefflich gelingt, wenn man Lösungen von Doppelcyanüren, und für Gold selbst eine gesättigte Lösung von Schwefelgold in Schwefelkalium anwendet. Im Uebrigen kann man auf diese Weise ein edles Metall mit einer Haut von einem unedlen überziehen, z. B. mit Zinn oder Zink, wiewohl ein solches Verfahren technisch zwecklos ist. Will man ein Metallstück platiniren, vergolden oder versilbern, so setzt man es mit dem negativen Pole einer elektrischen Säule von gewisser mäfsiger Stärke in Verbindung und senkt dasselbe dann in die Lösung eines Doppelcyanürs, bestehend aus Cyankalium und dem Cyanid von Platin, Gold oder Silber, in welche man ein mit dem positiven Pole der Säule in leitende Gemeinschaft gebrachtes Stück Platin, Gold oder Silber, eingesetzt hat. Das negative Metall überzieht sich dann mit einer Lage von Platin, Gold oder Silber, deren Dicke von der Zeit abhängt, in welcher man die Reduction hat fortdauern lassen. Das positive Metallstück wird dabei in derselben Quantität aufgelöst, in welcher es sich auf der negativen Seite absetzt, so dass die Lösung unverändert bleibt und auf diese Weise unaufhörlich angewandt werden kann. — Diese Methode der Vergoldung, Versilberung u. s. w. durch elektrische Reduction wurde für technische Zwecke zuerst von Aug. de la Rive angewandt, und ist nachher durch Elkington und Ruolz ver-

vollkommnet worden. Sie hat sich als so vorzüglich erwiesen, dass sie die gewöhnlichen Methoden der Vergoldung und Versilberung fast ganz verdrängt hat.

Der andere technische Zweck, die Galvanotypie, wozu die Reduction durch Elektricität angewendet wird, besteht in dem Abdruck gravirter Platten, Medaillen u. s. w., die man zum negativen Leiter in einer Lösung von einem Kupfer- oder Silbersalz macht, deren Oberfläche aber vorher mit einem in Oel oder Fett getauchten Lappen gerieben und abgetrocknet worden ist, damit das sich niederschlagende Metall sich nicht an dem Modelle befestigt. Man lässt den elektrischen Strom fortdauern, bis das reducirte Metall eine Schicht von hinreichender Dicke und Zusammenhang bildet, die man dann abnimmt und welche vollkommen alle Eindrücke des Modells wiedergiebt. Wird sie dann auf ähnliche Weise als Modell angewandt, so bekommt man einen erhabenen Abdruck. Die Anwendung, welche hiervon zur Copirung gravirter Platten, Federzeichnungen mit einem leitenden Firniss auf Kupferplatten, Medaillen, u. s. w. gemacht werden kann, wird sehr grofs werden. Diese Anwendung der elektrischen Reduction wurde von Jacobi erfunden, und ist nachher von v. Kobell, Hoffmann u. m. A. weiter ausgedehnt worden; aber die Beschreibung der technischen Ausführung liegt hier ganz aufser meinem Zweck.

Auch ohne eine solche Disposition, in Folge der ein bestimmter elektrischer Strom entsteht, werden Metalle aus ihren Auflösungen durch andere reducirt, welche ein gröfseres Vereinigungsstreben zu dem Auflösungsmittel besitzen. Hierbei entstehen jedoch unzählige kleine elektrische Ströme nach allen Richtungen zwischen dem reducirenden und dem reducirten Metalle. Wenn man in eine Auflösung eines Metallsalzes ein anderes Metall hineinlegt, welches zum Sauerstoff ein gröfseres Vereinigungsstreben hat, als das aufgelöste, so scheidet sich dieses metallisch aus. Ein geringer Ueberschuss von Säure beschleunigt in hohem Grade diesen Process. Diejenigen Metalle, welche zum Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft haben, als der Wasserstoff, können jedoch nicht anders auf diese Weise reducirt werden, als durch Zusatz von Kalium oder Natrium. Wir bedienen uns gewöhnlich des Eisens oder des Zinks als Reductionsmittel, weil diese unter den gewöhnlicheren Me-

tallen die stärkste Verwandtschaft zum Sauerstoff und zu den Säuren haben; doch können die Metalle überhaupt sich einander so reduciren, wie es folgende Reihe zeigt, in welcher jedes Glied von dem folgenden reducirt wird: Gold, Silber, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Zinn, Zink. Man muss sich jedoch erinnern, dass das Metall, welches niedergeschlagen wird, nicht länger vollkommen rein bleibt, als so lange es sich allein in der Lösung befindet, und dass in dem Maſse, wie sich das fällende Metall an der Stelle des gefällten auflöst, durch den Einfluss der elektrischen Ströme mehr oder weniger auch davon gleichzeitig mit dem andern reducirt wird. Die Quantität davon wird jedoch nicht sehr groſs aber doch immer hinreichend, um das reducirte Metall wesentlich zu verunreinigen. Von diesem Verhalten kann man sich am deutlichsten überzeugen, wenn man Chlorsilber zu einem Kuchen schmilzt, darauf ein Stück Zink legt und dann mit Wasser bedeckt, welches mit einem oder zwei Tropfen Salzsäure versetzt worden ist. Nach einigen Stunden ist das Chlorsilber reducirt, und die Lösung enthält Chlorzink aufgelöst. Nimmt man nun das Zink weg und gieſst auf das mit ein wenig reinem Wasser abgespülte Silber verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so entwickelt sich Wasserstoffgas mit Heftigkeit, weil das reducirte Silber mit reducirtem Zink verunreinigt war, welches letztere sich in der Säure auflöst. Geschieht die Fällung des Silbers durch Kupfer, so erhält man kupferhaltiges Silber, welches durch Säure nicht von dem Kupfer befreit werden kann, sondern dazu andere Operationen erfordert.

Die meisten der edlen Metalle werden von den Oxydulsalzen des Eisens und des Zinns dadurch reducirt, dass das Oxydul sich mit dem Sauerstoff und der Säure des edlen Metalls zu einem Oxydsalz verbindet, wodurch das reducirte Metall in Pulverform niedergeschlagen wird. Die Oxydulsalze des Eisens haben vor den Oxydulsalzen des Zinns den Vorzug, dass das neugebildete Eisenoxyd in der Säure, womit das ausgeschiedene Metall verbunden war, aufgelöst zurückbleibt; der Niederschlag ist also reines Metall, wogegen das Zinnoxyd, welches in den Säuren schwer auflöslich ist, oft zugleich mit dem reducirten Metalle niedergeschlagen wird. Metalle, welche aus ihren Auflösungen in Säuren nur schwer sich reduciren lassen, werden oft sehr leicht aus ihren Auflösungen in Alka-

lien wieder hergestellt, z. B. Wolfram und Zinn. Das fällende Metall muss aber dann in der alkalischen Flüssigkeit auflöslich sein.

Endlich werden auch mehrere unter den edlen Metallen vom Sonnenlichte reducirt. In einem gläsernen Gefäfse, welches eine neutrale Goldauflösung enthält und gegen das Sonnenlicht gestellt wird, bekleidet sich sowohl die Oberfläche, als die dem Lichte zugekehrte Seite inwendig mit einer Haut von Gold, die allmälig an Dicke zunimmt. Ich habe schon in der ersten Abtheilung von dieser Eigenschaft des Lichts gesprochen, und dabei die Muthmafsung angeführt, dass sie von einer elektrischen Wirkung abhängen könne, indem Elektricität und Licht sich überall zusammen zeigen.

Das ungleich starke Vereinigungsstreben, womit die Metalle die verschiedenen Antheile Sauerstoff binden, welche ihre verschiedenen Oxydationsstufen ausmachen, ist bis jetzt nicht näher bestimmt. So viel ist jedoch aus der Erfahrung bekannt, dass weder in dem Minimum, noch in dem Maximum von Sauerstoffgehalt das stärkste chemische Vereinigungsstreben zwischen den Bestandtheilen obwaltet. Die sogenannten Suboxyde zersetzen sich gewöhnlich durch sehr geringe Veranlassungen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe. Die Superoxyde, so wie auch einige unter den Oxyden, zersetzen sich gleichfalls leicht in Sauerstoff und in niedrigere Oxydationsstufen. Das gröfste Vereinigungsstreben steht also irgendwo in der Mitte.

Thénard hat dieses ungleiche Vereinigungsstreben der Metalle zum Sauerstoff als Grund der Eintheilung der Metalle in Sectionen oder Gruppen angewandt, und nachher dieselben darnach abgehandelt. Daher findet man bei französischen Schriftstellern der Chemie diese Sectionen angeführt als erste, vierte, u. s. w. Section, ohne dass ein in dieselben gehörendes Metall genannt wird, also mit der Voraussetzung, dass diese Eintheilung als ein Grundbegriff dem Gedächtniss des Lesers eingeprägt sei. Ungeachtet eine solche Eintheilung bis zu einem gewissen Grade einseitig ist, weil sie sich nicht auf eine allgemeine Aehnlichkeit der Eigenschaften zwischen den Metallen einer und derselben Section stützt, so hat sie doch, wenn das relative Vereinigungsstreben der Metalle zum Sauerstoff in Frage kommt, einen gewissen Werth, und aus diesem

Grunde will ich sie hier anführen mit den Verbesserungen, welche von Regnault gemacht worden sind.

Die Metalle der *ersten Section* zersetzen bei gewöhnlicher Lufttemperatur reines Wasser mit Entwickelung von Wasserstoffgas, und bilden starke alkalische Oxyde. Dahin gehören: Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Sie bilden eine sehr natürliche Section.

Die Metalle der *zweiten Section* zersetzen nicht Wasser bei oder einige Grade über 0°, aber sie brennen im Wassergas bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen geht. In Pulverform an einem Punkte bis zur Entzündung erhitzt, fahren sie nachher fort zu brennen, bis sie völlig oxydirt sind. Zu diesen gehören: Beryllium, Yttrium, Aluminium, Zirkonium, Thorium, Cerium, Mangan und Uran. Die angeführte Eigenschaft, dass sie, an einem Punkte angezündet, nachher zu verbrennen fortfahren, beruht darauf, dass man sie nur in Pulvergestalt erhalten hat. Mit zusammengeschmolzenen Massen würde sie vielleicht bei mehreren derselben nicht stattfinden.

Die Metalle der *dritten Section* werden in der Glühhitze oxydirt, sowohl durch die Luft als auch durch Wassergas, und auf nassem Wege durch Wasser, wenn dasselbe mit einer Säure vermischt ist. Dazu gehören: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium.

Die Metalle der *vierten Section* werden ebenfalls in der Glühhitze durch Luft und durch Wassergas oxydirt, aber nicht auf nassem Wege durch Wasser, welches mit Schwefelsäure vermischt ist. Sie sind: Zinn, Tellur, Antimon, Arsenik, Chrom, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Tantal und Titan.

Die Metalle der *fünften Section* werden beim Glühen in der Luft oxydirt, aber wenig oder gar nicht auf Kosten von Wassergas. Sie sind: Blei, Wismuth, Kupfer, Osmium.

Die Metalle der *sechsten Section* sind die sogenannten edlen Metalle, deren Oxyde beim Glühen ihren Sauerstoff verlieren und das Metall reducirt zurücklassen. Dahin gehören: Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Iridium, Platin und Gold.

Metalle und Wasserstoff.

Verschiedene elektronegative Metalle vereinigen sich mit Wasserstoff zu eigenthümlichen Gasen, von denen zwei, das

Selenwasserstoffgas und das Tellurwasserstoffgas, in allen Stücken dem Wasserstoffsulfid ähnlich sind, und zwei, das Arsenikwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, das Phosphorwasserstoffgas nachahmen.

Von den elektropositiven Metallen hat man nur erst eine Wasserstoffverbindung entdeckt, nämlich die von Kalium; aber es ist wahrscheinlich, dass mehrere derselben existiren, wiewohl wir noch keine Methode zu ihrer Hervorbringung gefunden haben.

Metalle und Stickstoff.

Die Metalle können mit Stickstoff vereinigt werden, aber diese Verbindungen sind im Allgemeinen sehr lose. Man erhält sie durch Reduction der Metalloxyde mit Ammoniakgas, welches aus 1 Aequivalent Stickstoff und 3 Aequivalenten Wasserstoff zusammengesetzt ist, indem man sie bei einer gewissen, nicht zu hohen Temperatur ausführt. Dann vereinigen sich die 3 Aequivalente Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, und das Aequivalent Stickstoff mit den drei Atomen reducirten Metalls zu einem Stickstoffmetall. Enthält das Metalloxyd mehr als 1 Atom Sauerstoff auf jedes Atom Metall, so kann das hervorgebrachte Stickstoffmetall viel reicher an Stickstoff werden, so dass, wenn das Oxyd aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff besteht, das neue Stickstoffmetall aus 2 Atomen Metall und 1 Aequivalent Stickstoff zusammengesetzt ausfallen kann. Inzwischen ist das Verhältniss von 3 Atomen Metall und 1 Aequivalent Stickstoff so vorherrschend, dass gewöhnlich, wenn ein Oxyd, welches mehr als 1 Atom Sauerstoff auf jedes Atom Metall enthält, durch Ammoniakgas reducirt wird, doch nur die Verbindung von 3 Metall + 1 Stickstoff erhalten wird, und der übrige Stickstoff gasförmig weggeht. Kalium und Natrium zersetzen das Ammoniakgas, wenn man sie in Metallform darin erhitzt, und vereinigen sich mit dem Stickstoff unabhängig von einem Reductionsprocess, aber dies geschieht immer in dem Verhältnisse von 3 Atomen Metall auf 1 Aequivalent Stickstoff. Wir haben vorher gesehen, dass der Stickstoff sich vorzugsweise auch mit den Salzbildern in diesem Verhältnisse vereinigt.

Die Stickstoffmetalle haben dieselbe Eigenschaft, wie die Verbindungen des Stickstoffs mit den Salzbildern, nämlich bei

einer gewissen Temperatur, die für die verschiedenen Metalle ungleich hoch ist, sich in ihre Bestandtheile zu zersetzen, unter Hervorbringung eines Feuer-Phänomens und häufig unter gewaltsamer Explosion. Mehrere derselben explodiren durch einen gelinden Stofs und in Temperaturen unter + 100°, andere erfordern einen starken Schlag und eine höhere Temperatur. Sie werden durch Säuren im Allgemeinen auf die Weise zersetzt, dass eine Verbindung von 1 Atom Ammoniaksalz und 3 Atomen Metallsalz entsteht, wobei sich 3 Atome Wasser zersetzen, deren Sauerstoff mit dem Metalle und deren Wasserstoff mit dem Stickstoff in Verbindung tritt. Einige von diesen Stickstoffmetallen können Verbindungen mit dem Chlorid des Metalls eingehen, und explodiren dann entweder viel schwächer oder gar nicht, wenn man sie erhitzt, aber durch eine höhere Temperatur werden sie doch immer in Metall und in Stickstoff zersetzt.

Ungeachtet mehrere dieser explodirenden Körper lange bekannt gewesen sind, so war doch ihre chemische Natur nicht richtig ausgemittelt. Thénard fand, dass Kupfer und Eisen, wenn sie in einem Strome von wasserfreiem Ammoniakgas geglüh waren, wodurch das letztere in Wasserstoffgas und Stickgas zersetzt wurde, ein verändertes Ansehen erhalten hatten, welches eine mit ihnen vorgegangene Veränderung auszuweisen schien; aber sie zeigten keine bemerkenswerthe Gewichtszunahme. Despretz suchte nachher, 1829, zu zeigen, dass be diesen Versuchen ein Stickstoffmetall gebildet werde, was durch die Hitze wieder zersetzt würde und das Metall in einem, dem Ansehen nach veränderten Zustande zurücklasse. Er fand in dem Kupfer keine Spur von Stickstoff wieder, aber in dem Eisen glaubte er eine um so gröfsere Menge davon erkannt zu haben, je niedriger die Temperatur gewesen war, worin der Versuch geschah. Dieser Stickstoff wurde in Gestalt von Ammoniak gefunden, wenn das Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst wurde. Zuletzt zeigte Schrötter 1840, dass die meisten Metalle mit Stickstoff verbunden erhalten werden können, wenn man die Oxyde derselben durch wasserfreies Ammoniakgas reducirt bei einer Temperatur, die nicht hinreicht, das Stickstoffmetall wieder zu zersetzen. Diese Temperatur regulirte er durch das Erhitzen des Reductions-

Apparats im Oelbade, worin er sie unverändert unterhalten konnte, bis die Wirkung des Ammoniaks beendigt war.

Metalle und Schwefel.

Die Metalle verbinden sich leicht mit dem Schwefel. Der Vorgang bei dieser Vereinigung hat mit dem der Oxydation grofse Aehnlichkeit. Die Verbindungen des Schwefels mit den elektropositiven Metallen werden *Schwefelbasen* genannt; die Verbindungen mit den elektronegativen Metallen dagegen, wenn sie in ihrer Zusammensetzung einer Säure des Metalls entsprechen, oder überhaupt sich mit Schwefelbasen verbinden können, nennt man *Sulfide*, wie schon beim Schwefel erwähnt wurde. Aehnlich den Metalloxyden, besitzen auch die Schwefelmetalle nicht mehr die ursprünglichen charakteristischen Eigenschaften des unverbundenen Metalls.

Die Metalle verbinden sich mit dem Schwefel gewöhnlich unter Feuererscheinung. Wird ein gepulvertes Metall mit Schwefel vermischt und das Gemenge zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so wird es im Augenblicke der Verbindung rothglühend. Schüttet man z. B. 3 Theile Kupferfeile, mit einem Theile gestofsenen Schwefels vermischt, in eine unten zugeschmolzene gläserne Röhre oder in einen kleinen gläsernen Kolben, welcher über der Flamme eines Lichts erhitzt wird, so schmilzt der Schwefel zuerst, und in einigen Minuten geräth die Masse in Glühung. Erhitzt man Schwefel in einem gläsernen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe, bis dass der Kolben von einem gelben Gase (d. h. von Schwefelgas) angefüllt erscheint, und führt man nun einige sehr dünn ausgewalzte Kupferblätter hinein, so entzünden sich diese und brennen mit vielem Glanze. Der gasförmige Schwefel wird dabei eingesogen und das Product des Verbrennens ist Schwefelkupfer. Mit gleicher Erscheinung von Feuer brennen einige Metalle bei einer höhern Temperatur in Schwefelwasserstoffgas, es bildet sich Schwefelmetall, und reines Wasserstoffgas bleibt zurück. Besonders gelingt dieses mit dem Kalium. Verschiedene Metalle, welche zum Schwefel eine geringe Verwandtschaft haben, wie z. B. Platin, Palladium, Rhodium, zeigen keine Feuererscheinung, so lange das Gemenge mit der Luft in Berührung steht, aber im luftleeren Raume erhitzt, gerathen sie, nach Edmund Davy, in dem Augenblicke der Verbindung in lebhaftes Glühen.

Die meisten Metalle lassen sich mit dem Schwefel direct verbinden; mit einigen aber lässt es sich nicht bewerkstelligen, z. B. mit Zink und Gold. Man kann die meisten Schwefelmetalle auch so darstellen, dass man das oxydirte Metall mit einer hinlänglichen Menge Schwefel vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es entsteht schweflige Säure, die in Gasform entweicht, und das Schwefelmetall bleibt zurück. Bei den Alkalien und den alkalischen Erden oxydirt sich ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure, und man erhält ein Gemenge von Schwefelmetall mit einem schwefelsauren Salze. Mit einigen Metallen, z. B. Mangan, Kobalt, Nickel, erhält man bestimmte Verbindungen von Metalloxyd mit Schwefelmetall. Die am schwierigsten sich mit Schwefel verbindenden Metalle kann man mit Leichtigkeit damit verbinden, wenn man ihre Oxyde mit kohlensaurem Kali oder Natron und Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt, bis sich der Schwefel mit der Masse verbunden hat und diese ohne alles Kochen fliefst. Man bedeckt dann den Tiegel mit seinem Deckel, und erhitzt ihn allmälig $1/2$ Stunde lang bis zum vollen Rothglühen, worauf man die Masse erkalten lässt und mit Wasser auszieht, welches das Schwefelmetall meist in Gestalt eines glänzenden, krystallinischen Pulvers ungelöst zurücklässt. Der Verlauf dieser Operation ist, dass sich das Radical des Alkali's in ein leicht schmelzbares Schwefelmetall verwandelt, das mit Schwefel übersättigt ist, welchen Schwefel es aber in strenger Glühhitze nicht fahren lässt. Wird das Oxyd in diesem Schwefelmetall erhitzt, so wird ein Theil des letztern auf Kosten des Oxyds zu schwefelsaurem Alkali oxydirt, während sich das Metall des Oxyds mit einem Theile des Ueberschusses an Schwefel in dem alkalischen Schwefelmetalle verbindet. Auf diese Weise gelingt es, alle Metalle mit Schwefel zu vereinigen, sogar Chrom, Cerium, Uran u. a., welche sich nicht mit demselben vereinigen lassen, wenn ihre Oxyde mit Schwefel allein erhitzt werden. Die meisten elekronegativen Schwefelmetalle werden von dem alkalischen Schwefelmetalle, und mit diesem auch in Wasser aufgelöst, weshalb sich diese Methode nicht zur Hervorbringung derselben in isolirtem Zustande eignet. Man kann jedoch das elektronegative Schwefelmetall aus diesen Lösungen durch eine Säure ausfällen, wenn das Schwefelalkali damit so gesättigt verbunden ist,

dass sich kein Supersulfuret von dem Radical des Alkali's zugleich in der Auflösung befindet, weil sonst das gefällte Sulfid mechanisch mit gefälltem Schwefel gemengt wird.

Einige Metalle, die ein stärkeres Vereinigungsstreben zum Schwefel haben, wie Wasserstoff, können auch mit Schwefel vereinigt werden, wenn man sie in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wobei dann der Wasserstoff frei wird. Hierbei muss ich erinnern, dass das Vereinigungsstreben der Metalle zum Schwefel keineswegs relativ zu ihrem Vereinigungsstreben zum Sauerstoff ist. Silber z. B. vereinigt sich mit Schwefel aus Schwefelwasserstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur, und das Schwefelsilber bleibt beim Schmelzen unzersetzt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas bei einer sehr geringen Hitze durch Pulver von Silber, so verwandelt es sich dadurch in Schwefelsilber, aber dieses wird durch völliges Glühen in Wasserstoffgas wieder zu Silber reducirt. Dagegen kann Silber in keiner Temperatur Wasser zersetzen. Kupfer, welches ebenfalls nicht Wasser zersetzen kann, zersetzt Schwefelwasserstoffgas, und das entstandene Kupfersulfuret kann nicht durch Wasserstoffgas im gelinden Glühen reducirt werden.

Dagegen lassen sich die meisten Metalloxyde in proportional zusammengesetzte Sulfurete verwandeln, wenn man sie gelinde in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wobei der Wasserstoff mit dem Sauerstoff Wasser bildet und der Schwefel mit dem Metall zusammentritt. Auf diese Weise glückt es, Schwefelverbindungen in Verhältnissen hervorzubringen, die sich nicht auf andere Weise auf trocknem Wege darstellen lassen, wenn man dabei nur darauf achtet, dass die angewandte Temperatur nicht so hoch steigt, dass die Schwefelverbindung durch die Hitze zersetzt wird.

Einige Metalloxyde, die auf diese Weise bei keiner Temperatur in Schwefelmetalle verwandelt werden können, z. B. die Oxyde von Chrom, Tantal, Titan, Uran, Cerium, Lanthan, u. s. w., verwandeln sich in Schwefelmetalle, wenn man sie in einem Strome von gasförmigem Kohlensulfid stark glüht, wobei Kohlensäure weggeht und das Metall mit Schwefel verbunden wird. In einigen Fällen bildet sich Kohlenoxydgas und freier Schwefel, der sich an kälteren Stellen ansetzt.

Man kann ferner ein fein zertheiltes Metall mit Schwefelquecksilber mengen und in einem Destillationsgefäfse metalli-

sches Quecksilber und einen Ueberschuss von zugesetztem Schwefelquecksilber davon abtreiben, worauf das Schwefelmetall zurückbleibt. Auch kann man mit Kohle ein schwefelsaures Metallsalz reduciren; aber dies gelingt nicht mit den Salzen der schwächeren Basen.

Auf nassem Wege erhält man Schwefelmetalle, wenn man Metallauflösungen mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelalkali fällt, und es ist leicht, auf diese Art Schwefelungsstufen zu erhalten, die auf dem trocknen Wege gar nicht dargestellt werden können. Denn eben so wie die Metalle sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbinden, so giebt es auch mehrere Schwefelungsstufen, und die Metalle folgen dabei denselben Gesetzen, und gewöhnlich denselben Multipeln und denselben Verhältnissen, wie bei der Oxydation. Gewöhnlich kann man auf dem nassen Wege eben so viele Schwefelungsstufen eines Metalls hervorbringen, als es Oxyde hat, indem man diese Oxyde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoffe des Oxyds zu Wasser, und der Schwefel verbindet sich mit dem Metall. Mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums kann man bei mehreren Metallen noch höhere Schwefelungsstufen hervorbringen, wie ich dies bei dem Schwefelkalium zeigen werde. Gewöhnlich hat jedes Metall nur eine einzige Schwefelungsstufe, die in Destillirgefäfsen das Glühen aushält, ohne Schwefel zu verlieren, und diese entspricht dann bei den elektropositiven Metallen der Oxydationsstufe, welche die stärkste Base ist. Wird dieses Schwefelmetall mit Sauerstoff verbunden, bis dass es damit so weit gesättigt ist, dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, so entsteht dadurch ein neutrales schwefelsaures Salz. Wenn dieses Schwefelmetall zu denen gehört, welche das Wasser zerlegen können, und man es mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird Schwefelwasserstoffgas entbunden, ohne dass weder Schwefel noch Wasserstoffgas in Ueberschuss dabei zum Vorschein kommt. Mit den höheren Schwefelungsstufen tritt dieser Fall nicht ein, denn entweder wird Schwefel abgeschieden, oder sie werden von der Säure nicht angegriffen. Zuweilen lässt sich ein Schwefelmetall mit dem reinen Metalle in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; dieses ist aber ein seltener Fall.

Was ich von den Verbindungen der Oxyde unter sich gesagt habe, gilt auch für die Schwefelverbindungen. Die elektropositiven Schwefelmetalle, die Schwefelbasen, verbinden sich mit den elektronegativen, den Sulfiden, zu eigenen Salzen, die wir *Schwefelsalze* nennen und die ich unter den Salzen beschreiben werde. Allein auch die Schwefelbasen treten unter einander auf mancherlei Weise in Verbindung; nur wenige dieser letzteren sind näher untersucht worden.

Ein Schwefelmetall kann auf dieselbe Art wie ein Oxyd reducirt werden, wenn man es in Berührung mit einem andern Metalle erhitzt, welches zum Schwefel gröſsere Verwandtschaft hat. Mehrere Schwefelmetalle lassen sich durch Wasserstoffgas reduciren, wenn man dabei verfährt, wie ich bei der Reduction der Oxyde angeführt habe. Es bildet sich Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und das Metall bleibt rein zurück. Diese Art von Reduction ist jedoch bei weitem nicht auf so viele Schwefelmetalle anwendbar, als sie mit Oxyden gelingt. Nach den Versuchen von H. Rose werden z. B. Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth leicht reducirt; aber Schwefelkupfer lässt sich schon nicht mehr durch Wasserstoffgas zersetzen, und folglich keine einzige Schwefelverbindung der übrigen Metalle, die gröſsere Verwandtschaft als das Kupfer haben. Die gewöhnliche Methode, die Schwefelmetalle zu reduciren, ist jedoch, das Schwefelmetall erst in Oxyd zu verwandeln, und dann das Oxyd zu reduciren, weil dieses weit leichter vor sich geht. Die Operation, wodurch ein Schwefelmetall in Metalloxyd umgewandelt wird, nennt man Abschwefeln oder Rösten. Das gepulverte Schwefelmetall wird unter häufigem Umrühren in der Luft gelinde geglüht. Man muss sich wohl hüten, dass es nicht schmilzt, und wenn dieses geschehen sollte, muss das Geschmolzene herausgenommen und wiederum gepulvert werden. Die gröſste Menge des Schwefels entweicht dann als schwefligsaures Gas, und das Metall bleibt im Maximum oxydirt zurück. Man sollte nicht erwarten, dass das Metall bei der Gegenwart des Schwefels die höchste Oxydationsstufe erreichen sollte; wir werden aber weiter unten sehen, dass gerade dieses der Fall ist, wenn zusammengesetzte brennbare Körper dem Feuer ausgesetzt werden. Ein Theil des Schwefels wird gewöhnlich beim Rösten in Säure verwandelt und

vom Oxyd zurückgehalten, welche aber von den schwächeren basischen Oxyden durch vermehrte Hitze verjagt werden kann. Nach Berthier's Versuchen giebt es aufserdem für die Schwefelmetalle eine ganz eigene Reductionsmethode, die auch im Grofsen anwendbar ist. Sie besteht darin, dass man das Schwefelmetall mit Alkali oder einer alkalischen Erde zusammenschmilzt. Der Schwefel wirkt dabei auf die Sauerstoffbase auf die Weise, dass schwefelsaures Alkali und eine Doppelverbindung vom Schwefelmetalle mit Schwefelalkali entsteht, die mit dem überschüssig zugesetzten Alkali zusammenschmilzt. Zugleich wird dabei ein bedeutender Antheil des Metalls aus dem Schwefelmetalle reducirt erhalten. Wird nachher die geschmolzene Schwefelverbindung für sich gelinde geröstet, so oxydirt sich vorzugsweise der Schwefel des Schwefelmetalls zu Schwefelsäure, um das überschüssige Alkali zu sättigen, und dabei wird der Rest vom Metalle reducirt. Bei den mit schwächeren Verwandtschaften begabten Metallen kann das Alkali im kohlensauren Zustande angewandt werden; bei Metallen mit stärkeren Verwandtschaften dagegen, wie z. B. Zink, hat man kohlensäurefreies Alkali oder kohlensaures, gemengt mit Kohlenpulver, zuzusetzen. Zuweilen lässt sich durch Zusatz einer gewissen geringen Menge von Eisen zu der ersten Schmelzung der ganze Metallgehalt ausfällen. Auch kann man durch einen genau abgepassten Zusatz von Salpeter zu einem Schwefelmetalle im Schmelzen den Schwefel allein oxydiren und so das Metall reducirt erhalten.

Regnault hat das Verhalten der Schwefelmetalle beim Glühen in einem Strome von Wassergas untersucht. Die Metalle, welche ich S. 23. als der ersten und zweiten Section angehörend genannt habe, entwickeln dabei reines Wasserstoffgas und verwandeln sich in schwefelsaure Salze. Die Metalle der dritten und vierten Section wechseln den Schwefel genau gegen Sauerstoff, so dass Metalloxyde gebildet werden, die zurückbleiben, und Schwefelwasserstoff, der weggeht. Die Metalle der fünften Section verlieren einen Theil ihres Schwefels, die der sechsten verlieren ihn ganz, ohne dass sie sich oxydiren, indem der Schwefel mit dem Wassergas verflüchtigt wird.

Die Schwefelmetalle, in einem Strome von trocknem Chlorgas erhitzt, geben nach H. Rose entweder Chlorschwefel,

der sich verflüchtigt, und Chlormetall, welches zurückbleibt, oder es entsteht eine Verbindung von Chlorschwefel mit dem Schwefelmetalle.

Ein Schwefelmetall kann sich zuweilen mit dem Oxyd des nämlichen Metalls verbinden. Man kannte schon lange eine solche Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Arfwedson hat aber mehrere derselben entdeckt und gezeigt, dass diese Verbindungen am leichtesten entstehen, wenn man schwefelsaure Metallsalze in einer Röhre glüht, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt. Es werden Wasser und schweflige Säure entbunden, und in der neuen Verbindung befindet sich das Metall zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Arfwedson nennt diese Verbindungen *Oxysulphureta, Oxysulfüre.* Solche Verbindungen hat Arfwedson bei dem Mangan, dem Zink und dem Kobalt entdeckt. Vermuthlich lassen sie sich bei den meisten Metallen darstellen, obgleich die Darstellungsmethoden sehr verschieden und von einander abweichend sein können.

Metalle und Salzbilder.

Die Metalle verbinden sich mit den Salzbildern und daraus entstehen eigene Verbindungen, die *Haloidsalze*, die ich unter den Salzen beschreiben werde. Diese Verbindungen werden am leichtesten dadurch erhalten, dass man die Oxyde der Metalle mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zusammenbringt. Auch entstehen viele, wenn man Metalloxyd-Salze durch alkalische Haloidsalze zersetzt.

Metalle und Phosphor.

Die Metalle verbinden sich auch mit dem Phosphor und bilden damit die *Phosphormetalle;* es ist aber im Allgemeinen nicht so leicht, diese Verbindungen zu bewerkstelligen. Die Methoden, welche man dazu anwendet, sind folgende: *a*) Man lässt in einem passenden Apparat Phosphor auf das glühende oder geschmolzene Metall fallen, wobei ein Theil des Phosphors verbrennt, indem ein anderer Theil davon sich mit dem Metalle verbindet. *b*) Glasige Phosphorsäure, oder auch saure phosphorsaure Kalkerde, wird mit dem zerkleinerten Metalle und mit Kohlenpulver gemengt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel einer höhern Temperatur ausgesetzt.

c) Man mischt das phosphorsaure Salz des Metalls, das man mit Phosphor verbinden will, mit Kohlenpulver, und erhitzt das Gemenge. In beiden Fällen erhält man auf dem Boden des Tiegels eine geschmolzene Masse von Phosphormetall. *d*) Durch Glühen feiner Metalldrähte oder eines lockern Metallpulvers oder sehr dünner Drehspäne in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas. *e*) Durch Erhitzen wasserfreier Metalloxyde im Oelbade in einem Strome von demselben Gase, nach derselben Methode, die für die Bereitung der Stickstoffmetalle angegeben worden ist. Je enger das Rohr ist, worin der Versuch geschieht, desto weniger hat man zu befürchten, dass sich das Phosphormetall auf Kosten des davor liegenden Metalloxyds oxydirt, was jedoch bei den Metallen, die sich leicht reduciren, schwierig ganz zu vermeiden ist.

Auf dem nassen Wege können nur wenige Phosphormetalle erhalten werden, weil der Phosphor gröfseres Vereinigungsstreben zum Sauerstoff hat als der Wasserstoff, und daher, wenn man eine Metallauflösung mit Phosphorwasserstoffgas niederschlägt, entweder nur Metall oder ein unbestimmtes Gemenge von diesem mit Phosphormetall niederfällt. Wir können den Phosphor nicht mit den Metallen nach den nämlichen Verhältnissen verbinden, welche für Sauerstoff und Schwefel stattfinden, sondern die Metalle nehmen den Phosphor in weit wenigeren Verhältnissen auf. Die Verhältnisse, nach welchen sich der Phosphor vorzugsweise mit elektropositiveren Körpern vereinigt, sind 1) ein Aequivalent Phosphor mit 3 Atomen oder Aequivalenten von dem positivern Körper, und 2) 1 Aequivalent Phosphor mit zwei von dem letzteren. Diese Verhältnisse erhalten sich auch in den Verbindungen, welche die phosphorige Säure und Phosphorsäure mit oxydirten Metallen geben. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass die neutralen Verbindungen dieser Säuren aus 1 At. Säure und 2 At. Basis gebildet werden, und dass dieselben, auf nassem Wege gebildet, 1 Atom Wasser mit einer sehr grofsen Kraft zurückhalten, im Verhältniss zu der, mit welcher Salze gewöhnlich das Wasser zurückhalten, wodurch sich das Verhältniss von 1 Aequivalent Phosphor mit 3 Atomen positiverem Radical zu erhalten strebt. Im Uebrigen schliefsen die angeführten Verhältnisse nicht andere aus, sowohl in den Phosphoreten, als in den phosphorsauren Salzen, aber sie kommen weniger häufig vor.

Metalle und Kohlenstoff.

Die mit Kohle verbundenen Metalle werden *Kohlenmetalle* genannt. Die meisten Metalle nehmen bei der Reduction oder beim Zusammenschmelzen mit Kohle von derselben auf; aber das geringe Vereinigungsstreben des Kohlenstoffs zu den brennbaren Körpern bewirkt, dass sie dabei nur sehr wenig davon aufnehmen. Dieser Kohlengehalt ist oft bei demselben Metalle verschieden; er vermindert die Geschmeidigkeit des Metalls; zuweilen vernichtet er dieselbe sogar. Unter den Kohlenmetallen sind die Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, welche Gusseisen und Stahl genannt werden, die merkwürdigsten. Man glaubte lange, dass der Kohlenstoff keine der Zusammensetzung der kohlensauren Salze proportionale Verbindungen eingehe. Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass solche Verbindungen wirklich stattfinden, obgleich man sie nicht auf directem Wege hervorbringen kann. Wenn z. B. die Verbindungen des Cyans (oder des Kohlenstickstoffs) mit den Metallen einer höhern Temperatur in Destillirgefäfsen ausgesetzt werden, so verwandeln sie sich zuerst in Paracyanmetalle, von denen einige nicht durch stärkere Hitze zersetzt werden, aber die meisten verlieren dadurch den Stickstoff und bleiben mit Kohlenstoff verbunden zurück. Zufolge einer Angabe von S. Brown soll man durch Glühen der Rhodanmetalle im Destillationsgefäfse Verbindungen von 1 Atom Metall und 1 Atom Kohlenstoff erhalten. Das Rhodan besteht, wie wir Th. I, S. 829. gesehen haben, aus $C^2 N^2 S^2$. Wenn die Verbindung $R + C^2 N^2 S^2$ (worin R das Metall bedeutet) einer so hohen Temperatur ausgesetzt wird, dass sie sich zersetzt, so gehen 2 Atome Stickstoff und 1 Atom Kohlensulfid, CS^2, gasförmig weg, und RC bleibt in Gestalt einer schwarzen, pulverförmigen, leicht entzündlichen Substanz zurück. Brown fügt hinzu, dass wenn die Operation langsam und in der niedrigsten Temperatur, worin die Zersetzung möglich ist, geschieht, die Verbindung in harten, durchscheinenden Krystallen erhalten werde, was jedoch noch von keinem andern Chemiker geprüft und bestätigt worden ist.

Aufserdem geben die meisten Metallsalze, die eine vegetabilische Säure enthalten, durch trockne Destillation Kohlen-

metalle, in welchen die Metalle in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit der Kohle verbunden sind.

Metalle und Bor.

Verbindungen der Metalle mit Bor sind noch so gut, wie ganz unbekannt. Die einzige, welche man bis jetzt hervorzubringen gesucht hat, ist die mit Eisen, die bei dem Eisen beschrieben werden soll, aber sie ist höchst problematisch. Die Bereitungsweise kann entweder darin bestehen, dass man 1 Atom Metalloxyd und 1 Atom Borsäure durch Zusammenschmelzen vereinigt und nachher die zu Pulver geriebene Masse in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas der strengsten Glühhitze aussetzt, indem man in schwächerer Hitze nur ein Gemenge von reducirtem Metall und wasserfreier Borsäure bekommt, aus dem durch Wasser die Borsäure ausgelaugt werden kann, oder darin, dass man 1 Atom von einem Metalle, welches ein grofses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff besitzt, mit 1 Atom Borsäure mengt und das Gemenge beim Ausschluss der Luft einer strengen Hitze aussetzt, wodurch man vielleicht ein Gemenge von Bormetall und borsaurem Metalloxyd erhält. Strenges Glühen eines Metalls in Borsuperchloridgas kann vielleicht auch ein Gemenge von Bormetall mit Metallchlorür oder das Bormetall allein hervorbringen, wenn sich das Chlorür verflüchtigen lässt. Aber diese Methoden sind noch nicht versucht worden. Durch starkes Erhitzen eines Gemenges von einem borsauren Metalloxyd mit Kohlenpulver erhält man ein Gemenge von einem Kohlenmetalle und nicht reducirter Borsäure.

Balmain hat angegeben, dass wenn man ein wasserfreies Cyanmetall, z. B. Cyankalium oder Cyanzink, genau mit wasserfreier Borsäure mengt, in dem Verhältnisse, dass der Kohlenstoff in dem Cyan gerade hinreicht, um mit dem Sauerstoff der Borsäure Kohlensäure zu bilden, das Gemenge in einen bedeckten Porzellantiegel schüttet und diesen in einem gröfsern Tiegel mit Kohlenstaub umgiebt, und dann eine gute Stunde lang der Weifsglühhitze aussetzt, so verwandele sich der Kohlenstoff auf Kosten der Borsäure in Kohlensäure, und das Bor in eine Verbindung mit dem Stickstoff und dem Metalle. Die Verbindungen, welche er auf diese Weise hervorbrachte, waren weifs, sie zerfielen leicht zu Pulver, veränder-

ten sich nicht in der Luft, widerstanden mit einer besondern Kraft allen auflösenden oder oxydirenden Wirkungen von Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser, so wie sie auch nicht durch schwaches Glühen in Chlorgas zersetzt wurden. Wurden sie aber mit concentrirtem Kalihydrat erhitzt oder in geschmolzenes Kalihydrat eingetragen, so entwickelten sie Ammoniak in Menge, und das Metall und das Bor wurden oxydirt. Diese Verbindungen scheinen die Existenz eines Borstickstoffs auszuweisen, der, gleichwie Cyan, die Rolle eines Salzbilders spielt, und welcher sich durch die vollkommene Unlöslichkeit seiner Verbindungen in flüssigen Lösungsmitteln auszeichnet.

Metalle und Kiesel.

Wird ein kieselsaures Metalloxyd mit ein wenig Kohle gemengt, die hinreicht, um sowohl das Oxyd als auch die Kieselsäure zu reduciren, und vor der Esse einer sehr strengen Hitze ausgesetzt, so erhält man eine Verbindung von dem Metalle mit Kiesel, aber gewöhnlich ungeschmolzen und pulverförmig. Wird dagegen das Metall als Pulver oder Feilspäne mit Kieselsäure und einer zur Reduction dieser Säure hinreichenden Quantität von Kohle gemengt und das Gemenge auf dieselbe Weise behandelt, so bekommt man gewöhnlich einen geflossenen Metallklumpen, der Kiesel oder richtiger das Metall mit Kieselmetall zusammengeschmolzen enthält. Diese Verbindungen werden in variirenden Verhältnissen erhalten. Setzt man zu viel Kohle hinzu, so enthält die Metallmasse auch Kohlenstoffmetall. Je mehr Kiesel von dem Metalle aufgenommen worden ist, desto schwieriger löst es sich nachher in Säuren auf. Der Kiesel wird bei der Auflösung oxydirt und bleibt zuweilen gelatinös und zuweilen in Gestalt eines weifsen Pulvers zurück. Glühen der Metalle in Kieselsuperchlorid ist nicht versucht worden. Das Kieselsuperfluorid wird auf diese Weise nicht zersetzt.

Balmain hat gefunden, dass Cyanmetalle, wenn man sie mit Kieselsäure in dem Verhältnisse gemengt, dass der Kohlenstoff des Cyans gerade hinreicht, um mit dem Sauerstoff der Kieselsäure Kohlensäure zu bilden, einer strengen Hitze aussetzt, Verbindungen des Metalls mit Kiesel und mit Stickstoff hervorbringen, welche den eben angeführten Borstickstoffverbindungen entsprechen.

Verbindungen der Metalle unter sich.

Die Verbindungen der Metalle unter sich sind von zweierlei Art: Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen und blofse Zusammenschmelzungen oder sogenannte *Legirungen*.

Jene scheinen zwischen den meisten Metallen stattzufinden, obgleich wir noch nicht immer Mittel gefunden haben, bei ihrer Bildung das von dem einen Metalle überschüssig Zugesetzte abzuscheiden. Diejenigen Metalle, welche Säuren hervorbringen, haben eine grofse Neigung, sich mit den Metallen, welche Basen bilden, in bestimmten Verhältnissen zu verbinden, und dieses Streben zur Verbindung verhält sich gewöhnlich wie die Stärke der Säure und der Base, die von den verbundenen Metallen hervorgebracht werden können. Doch erleidet diese letztere Regel manche Ausnahme. Daher geben Selen, Arsenik, Antimon, Tellur etc. Verbindungen mit den übrigen Metallen, die den Schwefelmetallen und den Phosphormetallen ähnlich sind, und welche wir oft in der Natur hervorgebracht und selbst mit Schwefelmetallen verbunden antreffen. Diese Verbindungen werden dann Selenmetalle, Arsenikmetalle, Antimonmetalle etc. genannt, auf die Art, dass der Name des elektronegativen Metalls immer vorangesetzt wird. Die meisten dieser Verbindungen geschehen nach den nämlichen Gesetzen und nach den nämlichen Proportionen, die für den Sauerstoff und den Schwefel geltend sind; wenn sie daher oxydirt werden, so entstehen daraus neutrale selensaure, arseniksaure, antimonsaure etc. Salze. Nicht selten verbinden sich elektropositive Metalle unter einander, und können durch Krystallisation abgesondert werden. In diesem Falle findet man gewöhnlich, dass die beiden verbundenen Metalle, wenn sie oxydirt werden, die nämliche Menge Sauerstoff aufnehmen, oder auch, wenn die Metalle in der elektrischen Reihe weiter von einander entfernt stehen, nimmt das eine Metall doppelt so viel Sauerstoff als das andere auf. — Bei allen diesen chemischen Verbindungen entsteht eine erhöhte Temperatur. Platin, in dünnen Blättchen mit Zinn zusammengeschmolzen, giebt eine aufserordentliche Hitze, welche die bei den meisten Oxydationen übertrifft. Wenn man auf einmal geschmolzenes Kupfer mit geschmolzenem Zink in dem Verhältnisse, worin sie

Messing ausmachen, zusammenmischt, so erhitzen sie sich so stark, dass ein Theil der Mischung umhergeschleudert wird. Um so viel wie möglich die Verbindungen der Metalle nach bestimmten Verhältnissen rein zu erhalten, bedienen wir uns entweder der Krystallisationsfähigkeit der Verbindung, oder in einigen Fällen der gröfsern Flüchtigkeit oder Schmelzbarkeit des einen Bestandtheils, welchen man dann im Ueberschuss zusetzt. Die Natur stellt im Mineralreich einige dieser Verbindungen dar, z. B. von Silber und Quecksilber, von Silber und Gold, von Tellur mit Gold, Silber und Blei u. m.

Bei dem blofsen Zusammenschmelzen der Metalle, werden sie ungefähr wie Alkohol und Wasser, oder wie Wachs und Talg vermengt, und erstarren nachher zusammen. Rudberg schmolz Zinn und Blei in mehreren Verhältnissen zusammen, und beobachtete, indem er in das schmelzende Gemisch ein Thermometer einsenkte, die Schnelligkeit, womit das Gemisch erkaltete. Es ergab sich, dass, nachdem das Thermometer ein Stück gesunken war, es alsdann eine gewisse Zeit lang stationär blieb, wiewohl das Metall nicht sichtlich zu erstarren angefangen hatte. Darauf fing es wieder an zu sinken, und wurde dann zum zweiten Mal stationär, als die ganze Masse erstarrte. Dieses Verhalten zeigt, dass zwischen den Metallen bestimmte Verbindungen stattfinden; denn der erste stationäre Punkt entstand dadurch, dass eine weniger leicht schmelzbare Verbindung zwischen den Metallen sich ausschied und seine gebundene Wärme in dem noch flüssigen Theile in Freiheit setzte. Die Masse, welche zuletzt erstarrte, bestand wieder aus einer andern bestimmten Verbindung. In welchem Verhältniss auch Zinn und Blei zusammengeschmolzen werden, so bleibt doch, wie Rudberg fand, die leichter schmelzbare Verbindung immer dieselbe; sie erstarrt unveränderlich bei $+ 187^0$ und besteht aus 1 Atom Blei und 3 Atomen Zinn. Dagegen variirt aber, nach ungleichen Mischungs-Verhältnissen, sowohl die Zusammensetzung der zuerst sich ausscheidenden Verbindung, als die Temperatur, wobei das Thermometer zum ersten Mal stationär wird. Ein ganz analoges Verhältniss fand Rudberg zwischen Zink und Zinn, Wismuth und Zinn, Blei und Wismuth, aber mit anderen Erstarrungspunkten, jedoch stets so, dass, in welcher Proportion die Metalle auch gemischt wurden, stets eine und dieselbe leichter schmelzbare Verbin-

dung zuletzt erstarrte. Hieraus geht also hervor, dass, wenn die Metalle zusammengeschmolzen werden und zusammen erstarren, eine oder mehrere Verbindungen in bestimmten Verhältnissen entstehen, von denen die eine die schwerschmelzbarste und die andere die leichtschmelzbarste ist, welche von den beiden Metallen gebildet werden können. L. F. und A. F. Svanberg, welche Rudberg's Versuche fortsetzten und auf drei Metalle ausdehnten, nämlich Zink, Zinn und Blei, fanden ganz dasselbe Verhalten bei den drei Metallen. In welchem Verhältnisse sie auch gemischt wurden, so war der letzte Erstarrungspunkt stets derselbe, nämlich + 168°, und gehörte einer Verbindung von 1 Atom Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, welche man zusammengesetzt betrachten kann aus 1 At. Zinkzinn (in welchem 1 At. Zink verbunden ist mit 3 At. Zinn), und 2 At. Bleizinn (in welchem jedes Atom Blei ebenfalls mit 3 At. Zinn verbunden ist). Diese Verbindung kann, wenn Zn Zink, Pb Blei und Sn Zinn bedeutet, mit $ZnSn^3 + 2PbSn^3$ ausgedrückt werden, und ist ähnlich einem Salz, worin das Zinn einen Basenbilder (Corpus amphogenium), das Zink das Radical der Base, und das Blei das Radical der Säure vorstellt. Das Angeführte zeigt genügend, dass sich die Metalle unter einander nach denselben Gesetzen und Verhältnissen vereinigen, welche ihre Verbindungen mit den Metalloiden bestimmen.

Wenn die zusammengeschmolzenen Metalle bei einer sehr verschiedenen Temperatur fest werden, so kann man das leichtflüssigere, nach dem Erstarren des schwerer schmelzbaren Metalls, abfliefsen lassen; diese Operation wird zuweilen im Grofsen zur Scheidung von gemischten Metallen angewandt, und wird Saigern oder Saigerung genannt.

Bei der Vereinigung der Metalle unter einander findet gleich wie bei der der meisten anderen Körper, zuweilen eine Volumen-Verminderung statt, so dass das specifische Gewicht der Verbindung gröfser ist, als das der verbundenen Metalle, und zuweilen eine Ausdehnung, so dass das specifische Gewicht der Verbindung geringer wird, ohne dass es hierfür ein Gesetz giebt, und ohne dass sich mit Sicherheit sagen lässt, dass der Verwandtschaftsgrad zwischen den verbundenen Körpern ihre kleinsten Theilchen um so mehr einander nähere, je gröfser er ist. Davon rühren die vielen scheinbaren Anomalien her, die man in dem eigenthümlichen Gewicht der Metall-

mischungen gefunden hat. Gellert und Kraft haben eine grofse Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand angestellt. Sie fanden, dass folgende Metalle sich beim Zusammenschmelzen verdichten: Gold mit Silber, Blei, Wismuth und Zink; Silber mit Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Zink und Antimon; Blei mit Zink, Wismuth und Antimon; Quecksilber mit Zinn und Blei; Wismuth mit Antimon. Dagegen fanden sie, dass bei folgenden Mischungen das Volumen durch's Zusammenschmelzen vergröfsert worden war: Gold mit Kupfer, Eisen und Zinn; Platin mit Kupfer; Eisen mit Antimon, Wismuth und Zink; Kupfer mit Blei; Zinn mit Zink, Blei und Antimon; Zink mit Antimon; Quecksilber mit Wismuth; Kupfer und Wismuth behalten beim Zusammenschmelzen ihre Dichtigkeit unverändert.

Die Metallmischungen nehmen gewöhnlich an Zähigkeit zu, und übertreffen darin die einzelnen Metalle, woraus sie bestehen. So z. B. ist eine Mischung von 12 Theilen Blei mit einem Theile Zink doppelt so zähe als Zink. Sie sind auch beinahe ohne Ausnahme leichtflüssiger, und werden daher zum Löthen angewendet. Die zu diesem Endzweck bereiteten Metallmischungen werden Loth genannt. Gold wird z. B. mit einer Mischung von Gold und etwas Silber oder Kupfer gelöthet; Silber mit einer von Silber und Kupfer oder Messing; Kupfer mit Messing u. s. w.

Die Metallmischungen oxydiren sich leichter als die reinen Metalle, und oft bis zum Maximum. Die Ursache dazu muss dann in der vermehrten Anziehung zum Sauerstoff gesucht werden, welche durch das Bestreben des einen Oxyds, sich mit dem andern zu verbinden, entsteht. Eine bis zum Glühen erhitzte Mischung von Zinn und Blei entzündet sich und fährt nachher fort, von selbst zu brennen, ungefähr wie ein schlechter Torf. Ein Amalgam von Kalium und Quecksilber giebt unter gewissen Umständen Kali und rothes Quecksilberoxyd.

Die Methoden, die Metalllegirungen zu zerlegen und die Metalle daraus zu trennen, sind vielfältig. Ich werde bei jedem Metalle, so wie bei der allgemeinen Beschreibung der chemischen Analyse, die Trennungsmethoden angeben.

Vorkommen der Metalle in der Natur, ihre Gewinnung aus ihren Erzen, und Prüfung der Erze auf ihren Metallgehalt.

Die Metalle kommen unter der Oberfläche der Erde in Gebirgen, seltener in Erdlagern oder im Sande der Flüsse oder am Boden der Seen, vor. Wenn ein Metall in reiner metallischer Form vorkommt, wird es gediegen genannt. Dieses Vorkommen ist jedoch selten, gewöhnlich sind die Metalle durch Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik, wie man sagt, vererzt. Zuweilen kommen sie als Salze vor. Die metallhaltigen Mineralien werden Erze genannt. Sie liegen entweder in eigenen Lagern oder in Gängen in den Gebirgen, besonders von den älteren Formationen, wo sie von der Hauptmasse des eigentlichen Felsens abgesondert und mit beinahe allen möglichen Mineralien vermengt sind. Das in dem Erzgange herrschende Mineral wird Gangart (Matrix) des Erzes genannt. Die Menge des Erzes ist darin auf verschiedenen Punkten verschieden. Wenn die Erze auf Gängen vorkommen, so ist ihre Menge noch abwechselnder als in den Lagern, und es zeigen sich dabei sehr sonderbare Umstände, deren Erwähnung aber hier nicht an ihrer Stelle wäre.

Die Metalle werden aus den Erzen durch verschiedene Processe rein und in metallischer Form erhalten. Im Allgemeinen besteht das Verfahren in Folgendem: Wenn das Erz nicht rein vorkommt, muss die Matrix abgeschieden werden, um das Ausschmelzen des Metalls nicht unnöthigerweise zu erschweren. Das Erz wird zerschlagen und dann weiter gepulvert oder gepocht, was durch eigene Pochwerke verrichtet wird. Um die Erze der seltener vorkommenden Metalle von der Gangart zu scheiden, bedient man sich nachher des Schlämmens oder Waschens, indem man mit Wasser die Theile des leichtern Gesteins abspült, wobei das schwerere Erz zurückbleibt. Einige Erze, welche Schwefel- oder Arsenikmetalle enthalten, die nicht bedeutend schwerer sind als die Gangart, und daher nicht ohne grofsen Verlust gewaschen werden können, pflegt man mit Zusatz von leicht schmelzbaren Steinarten zu schmelzen, wobei die Bergart in Schlacke verwandelt wird, und sich vom geschmolzenen Schwefelmetalle abscheidet, welches letztere am Boden des Ofens unter der Schlacke sich an-

sammelt. Nachdem nun das Erz so viel wie möglich vom Gestein befreit worden ist, sucht man Schwefel und Arsenik dadurch abzuscheiden, dass man es lange röstet und am Ende der Operation eine sehr hohe Temperatur giebt. Der Schwefel und das Arsenik gehen dabei gröfstentheils als schweflige und arsenige Säure fort, und das Metall bleibt oxydirt zurück. Man muss bei der Röstung eine allmälig verstärkte Hitze geben, damit das Erz nicht schmilzt, und bei einigen Erzen muss die Operation wiederholt werden. Die Röstung geschieht entweder in eigenen Oefen oder in Haufen, welche man auf einer Unterlage von Brennholz im Freien aufthürmt.

Das geröstete Erz wird in eigends dazu gebauten Oefen reducirt. In diesen wird es, mit sogenannten Flüssen oder Zuschlägen gemengt, schichtweise mit Kohlen aufgesetzt. Die Flüsse dienen dabei zur Beförderung der Schmelzbarkeit der noch anhängenden Antheile vom Gestein und zur Auflösung des oxydirten Eisens, welches alle Erze, zuweilen in grofser Menge, enthalten. Die Flüsse bilden dabei ein eigenes, undurchsichtiges, leichtflüssiges Glas, welches man Schlacke nennt. Die Hitze wird in diesen Oefen entweder durch Luftzüge oder durch Gebläse verstärkt. Das Metalloxyd wird nun von der Kohle reducirt, indem sich Kohlenoxydgas und kohlensaures Gas bilden, von welchen ersteres an der Mündung des Ofens mit einer grofsen blaurothen Flamme brennt. Das reducirte Metall, welches sich am Boden des Ofens unter der Schlacke sammelt, ist selten rein, sondern enthält Beimischungen von anderen Metallen, selbst auch von Kohlenstoff, welchen es aus den Kohlen im Reductionsaugenblick aufgenommen hat. Es wird im Ofen vor Oxydirung geschützt, indem die geschmolzene Schlacke seine Oberfläche bedeckt. Der Ofen ist so eingerichtet, dass man Schlacke und Metall, jedes für sich, auslassen kann, in dem Mafse, als sie sich ansammeln.

Die Reinigung des erhaltenen Metalls ist für jedes verschieden; ich werde sie bei jedem einzelnen Metalle abhandeln. Einige Metalle haben nicht alle hier angedeuteten Processe nöthig, andere verlangen darin Abänderungen.

Die Kunst, im Kleinen den Metallgehalt und die Verhältnisse eines Erzes bei seiner Bearbeitung im Grofsen auszumitteln, wird Probirkunst genannt. Man theilt sie in Probiren auf trocknem und auf nassem Wege ein. Letztere, die ei-

gentlich eine Art von chemischer Analyse eines Erzes ist, werde ich bei der chemischen Analyse beschreiben. Das Probiren auf trocknem Wege ist weniger genau, aber doch ein für den Endzweck ausreichender Process, wobei man im Kleinen die Operationen nachmacht, welche im Grofsen mit dem Erze vorgenommen werden. Man nimmt die Probe hierzu nach den äufseren Merkmalen, so viel es möglich ist, von einem mittelhaltigen Erze, oder von mehreren Stellen desselben Haufens, und mischt es genau. Es wird darauf zerstofsen, gewogen und das Gestein in einem passenden Gefäfse abgeschlämmt. Das Erz wird nun getrocknet und wiederum gewogen; der Verlust ist abgeschlämmtes Gestein. Nun wird das Erz unter stetem Umrühren auf einer kleinen flachen Schale geröstet, was man gewöhnlich in einem Muffelofen vornimmt, um der Luft freien Zugang zu lassen, ohne dass Staub und Asche hineinfallen können. Anfangs bedeckt man die kleine Schale oder den Scherben, damit nichts durch Verknistern, bei der ersten Einwirkung der Hitze, verloren geht. Die Röstung wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsveränderung dabei zu bemerken ist. Man bemerkt den Röstungsverlust, und mischt dann das geröstete Erz mit Kohlenpulver und einem Fluss, wonach es in einem Tiegel in der dazu erforderlichen Hitze reducirt wird. Als Fluss bedient man sich am liebsten eines kohlehaltigen Alkali's, welches man erhält, wenn 2 Theile roher Weinstein mit 1 Theil Salpeter gemischt und abgebrannt werden. Diese Masse wird schwarzer Fluss genannt, und wird gewöhnlich bei der Probe mit etwas Kochsalz versetzt, um sie leichtflüssiger zu machen. Das Kali trägt hier zur Reduction hauptsächlich dadurch bei, dass ein Theil Kalium in Dampfgestalt sich entbindet und die Theile des Oxyds reducirt, die durch Mangel an vollkommener Berührung mit der Kohle sonst unverändert geblieben wären. Ist die Probe gehörig gemacht, so steht der Fluss nach der Abkühlung mit ebener Oberfläche, und am Boden liegt ein einziges Metallkorn, welches vom Flusse gereinigt und gewogen wird. Es versteht sich, dass man zu diesen Proben eine gute und empfindliche Wage nöthig hat. Die dazu gebräuchlichen Gewichte sind in Centner, Pfund und Loth getheilt, wobei das Centnergewicht $1/4$ eines gewöhnlichen Loths gleich kommt. Eine Regel, die bei diesen Proben nie aufser Acht gelassen werden muss, ist, dasselbe Erz zwei

Proben zu unterwerfen. Treffen sie zusammen, so sind sie richtig, widrigenfalls muss die Probe wiederholt werden, um zu finden, welche von beiden die richtigere ist.

I. Abtheilung.

Elektropositive Metalle, deren Oxyde die Alkalien und Erden bilden.

Vor Abhandlung der einzelnen dieser metallischen Körper will ich einige allgemeine Begriffe über die sogenannten Alkalien und Erden mittheilen, wodurch das Studium derselben erleichtert wird.

Die meisten dieser Körper haben in einem so ausgezeichneten Grade die den Salzbasen eigenthümlichen Eigenschaften, dass wir sie als die Prototypen von dem betrachten können, was wir unter dem Worte basisch verstehen. Noch ehe ihre Zusammensetzung bekannt war, und so lange man sie für einfache Körper hielt, wurden sie von den Chemikern in drei Klassen eingetheilt, nämlich in Alkalien, in alkalische Erden, und in eigentliche Erden. Einige Chemiker verschmelzen die beiden ersteren unter dem gemeinschaftlichen Namen Alkali. Wir behalten indess diese Eintheilung bei.

a) *Alkalien* giebt es 4, nämlich Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Letzteres wird auch flüchtiges Alkali genannt, im Gegensatz mit den anderen, welche feuerfeste oder fixe heifsen. Das Ammoniak ist aufserdem auf eine andere Art als die übrigen Alkalien zusammengesetzt, wie ich bei Beschreibung dieses Alkali's ausführlicher auseinandersetzen werde. Es hat in allen seinen Eigenschaften eine so ausgemachte Aehnlichkeit mit den Alkalien, dass es nur unter diesen aufgestellt werden kann. — Die Alkalien wurden vormals sehr oft Laugensalze genannt, weil Kali und Natron aus der Asche von Pflanzen erhalten werden, und die Auflösung von Asche in Wasser im gewöhnlichen Leben Lauge genannt wird.

b) *Alkalischer Erden* giebt es ebenfalls 4: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde. Sie unterscheiden sich von den Alkalien durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser in reinem Zustande, und durch die Unauflöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren Salze.

c) *Eigentlicher Erden* giebt es 5, nämlich Thonerde, Be-

ryllerde, Yttererde, Zirkonerde und Thorerde. Ehemals rechnete man dazu auch die Kieselerde, welche wir schon unter dem Namen Kieselsäure kennen gelernt haben.

Die Alkalien und alkalischen Erden zeichnen sich durch verschiedene Charaktere einer höhern basischen Natur aus, welche den übrigen Salzbasen nicht zukommen. Diese sind:

1) Ein eigenthümlicher Geschmack, der sogenannte Laugengeschmack, welcher in mehr oder weniger hohem Grade von der Eigenschaft begleitet ist, thierische Materien, und selbst die lebende Haut aufzulösen und zu zerstören. Sie besitzen diese nur in reinem Zustande, und haben davon in diesem Zustande die Bezeichnung kaustisch (ätzend) von καυστικός, brennend, erhalten. Diese Benennung wird sehr oft gebraucht, und man will mit derselben vorzüglich andeuten, dass das Alkali oder die Erde frei von aller Art Verbindung mit Säuren ist. Im Gegensatz von kaustischem Alkali sagte man ehemals mildes Alkali von den kohlensauren Salzen, welche zwar den Laugengeschmack, aber nicht die ätzende Eigenschaft haben. Die Abscheidung der Kohlensäure auf eine solche Art, dass das Alkali mit keiner andern Säure statt ihrer verbunden wird, nennt man Kausticiren.

Das Ammoniak hat einen eigenthümlichen Geruch. Die fixen Alkalien dagegen sind geruchlos bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Aber kochendheifse, concentrirte Auflösungen derselben, so wie die Dämpfe, welche sich entwickeln, wenn sich kaustische alkalische Erden mit Wasser erhitzen, haben einen schwachen, aber charakteristischen, und bei allen gleichen Geruch. Kommt irgend eine organische Materie hinzu, so wird dieser Geruch stärker und etwas verändert. Er ist dann derjenige, welchen man Laugengeruch nennt.

2) Die Eigenschaft, verschiedene blaue oder rothe Pflanzenfarben grün zu färben, z. B. den Farbestoff von Veilchen, von Rothkohl, von rothen Rosen u. a. m.; verschiedene rothe Farben in Blau umzuändern, wie das durch eine Säure geröthete Lackmus, Fernambuk; und endlich verschiedene gelbe Farben braun zu färben, wie Curcuma, Rhabarber, Brasilienholz. Bleioxyd und seine basischen Salze theilen mit ihnen diese Eigenschaft in geringem Grade.

Einige der Alkalien, die alkalischen Erden und die Thonerde bilden, in Verbindung mit Kieselsäure, und weniger häu-

fig mit Kohlensäure oder Schwefelsäure, die Hauptmasse unsers Erdballes, so weit wir bis jetzt im Stande gewesen sind, die Beschaffenheit der festen äufsern Rinde desselben zu erforschen.

Da die Alkalien und Erden lange vor Entdeckung ihrer metallischen Radicale bekannt waren und Namen erhalten hatten, so leitete man die Namen der letzteren von den lateinischen Namen des Alkali's oder der Erde ab, welchen man die Endigung *ium* anhing. Einige Chemiker haben geglaubt, man müsse, um recht consequent zu sein, die alten Namen der Alkalien und Erden nach dem neuen Namen des Metalls auf die Art ändern, dass man statt Kali Kaliumoxyd, statt Kalkerde Calciumoxyd sagen solle; indess kann man dabei argwöhnen, dass hierbei weniger ein Bestreben nach strenger Consequenz zum Grunde liege, als vielmehr die Sucht, in Ermangelung anderer Mittel, durch neue Wörter Aufsehen zu erregen. Es wäre gewiss ebenfalls principgemäfs, Wasserstoffoxyd statt Wasser zu sagen; so weit indessen hat es Keiner versucht, diese unnütze Consequenz zu treiben. Dass die Alkalien und Erden ihre Namen behalten, halte ich, noch aufserdem, dass sie wohl bekannt, kürzer und keiner Zweideutigkeit unterworfen sind, auch deshalb für ganz recht, weil sie, ihren Eigenschaften nach, von den Oxyden der übrigen Metalle bestimmt charakterisirte Körper bilden, und die meisten von ihnen bei der theoretischen und praktischen Abhandlung der Chemie eine gröfsere Rolle spielen, als die Metalle und Metalloxyde der anderen Abtheilungen.

1. Kalium (*Potassium*).

Humphry Davy, dessen grofse Verdienste um die Fortschritte der Chemie ich mehr als einmal Gelegenheit hatte anzuführen, entdeckte zu Ende des Jahres 1807, dass, wenn mit etwas Wasser angefeuchtetes Kalihydrat auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pol einer wenigstens 150paarigen, kräftigen elektrischen Säule, mit Platten von 4 bis 5 Zoll Durchmesser, steht, und vom negativen Pol ein Platindraht auf das Kali geführt wird, man um die Spitze dieses Drahtes eine Menge kleiner, Quecksilber ähnlicher Metallkugeln sich bilden sieht, welche sich mitunter entzünden und verbrennen. Diese kleinen Kugeln sind das metallische Radical des Kali's, das Kalium.

Leichter und in gröfserer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und dasselbe mit einer sehr concentrirten Lauge von kaustischem Kali übergiefst, worin sich noch einige Stücke ungelöstes Kali befinden. Das Vereinigungsstreben des Kaliums zum Quecksilber wirkt hierbei so kräftig, dass das erstere abgeschieden wird, selbst bei Säulen von 20 Plattenpaaren, von 1½ Zoll Durchmesser. Das Quecksilber wird allmälig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine, sich bildende Metall-Krystalle, wie es scheint, von cubischer Gestalt, welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muss von Gold oder Platin sein, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Diese Methode hat jedoch den Uebelstand, dass das Radical des Kali's nicht rein erhalten, sondern mit Quecksilber verbunden wird, welche Verbindung wir Amalgam nennen, und welche, selbst wenn sie fest ist, nur eine sehr geringe Menge Kalium enthält.

Gröfsere Mengen Kalium erhält man, ohne Einwirkung von Elektricität, wenn Kalihydrat in starker Weifsglühhitze mit Eisen zusammengeschmolzen wird. Diese Methode ist von Gay-Lussac und Thénard aufgefunden worden.

Thénard beschreibt diese Operation folgendermafsen: Man nimmt ein Flintenrohr, welches inwendig rein gescheuert, und dann wohl getrocknet wird. Hierauf wird es zuerst bei C' (Taf. I. Fig. 1.), und dann bei B' zum Glühen erhitzt, um es auf die Art krümmen zu können, wie die Figur zeigt *). Hierauf überzieht man dasselbe aufsen von B'' bis C'' mit einem Lutum aus 5 Theilen Sand und 1 Theil feuerfestem Thon, ungefähr ¾ Zoll dick. Man lässt diesen Beschlag im Schatten in 5 bis 6 Tagen trocknen, und wenn er Risse bekommen hat, so füllt man sie mit neuem Lutum aus. Zuletzt lässt man ihn in der Sonne oder in der Wärme trocknen. Hierauf füllt man das Rohr von C' bis B' mit Eisendrehspänen oder mit spiralförmig gewundenem Stahldraht, in Stücken von ¼ bis ½ Zoll

*) Dieses kann auch kalt geschehen, wenn man den Flintenlauf mit geschmolzenem Blei vollgiefst, und ihn dann, nachdem es fest geworden ist, vorsichtig mittelst eines Holzstabes biegt, worauf das Blei ausgeschmolzen wird.

Länge, legt dann dasselbe, wie aus Fig. 2. zu ersehen ist, in einen Ofen oder eine Esse, worin es mit Ziegelsteinstücken und solchem Thonlutum befestigt wird, woraus der Beschlag besteht. Nun füllt man es von *B'* bis *A'* mit kleinen Stücken von Kalihydrat an. In die obere Oeffnung *A* des Flintenlaufes passt man eine abwärts gebogene Glasröhre, deren Oeffnung durch ein daruntergestelltes kleines Gefäfs mit Quecksilber, *M*, verschlossen wird. An die untere Oeffnung passt man eine kleine Vorlage von Kupfer an, *GG' HH'*, Fig. 1. u. 2., welche aus zwei Stücken besteht, die in einander eingeschmirgelt sind und mit Leichtigkeit von einander genommen werden können. Diese Vorlage wird auf einen Untersatz *L* gestellt, und ihre dem Rohre zugewandte Oeffnung *GG'* umschliefst die Mündung der Röhre *D* luftdicht, während die andere Oeffnung *HH'* mit einem Korke verschlossen wird, durch welchen eine nach unten gebogene Glasröhre *I* geht. An *A' B'* vom Flintenlaufe hängt man ein halbcylindrisch gebogenes Drahtgitter *E'*, in einem Abstande von ungefähr 1 Zoll unter dem Flintenrohre, auf. Der Ofen muss so beschaffen sein, dass er entweder eine Düse vom Blasebalg unter dem Gitter (was in der Figur, zur Vermeidung von Undeutlichkeit, nicht bemerkt ist), oder zwei solche auf den entgegengesetzten Seiten des Ofens, gerade in der Mitte des lutirten Theiles des Flintenrohres, aufnimmt. Es versteht sich, dass diese beiden von einem Blasebalge ausgehen.

Man feuert nun mit einem Gemenge von glühenden und kalten Kohlen, womit der Ofen gefüllt wird. Bei *B'* bringt man nasse Tücher an, um zu verhindern, dass das Rohr daselbst so heifs werde, dass das Kalihydrat zu schmelzen anfängt. Sobald der Flintenlauf voll aufglüht, fängt man mit dem Blasebalg zu blasen an, und unterhält das Feuer so, dass die Hitze so stark als möglich werde. Man nimmt dann die nassen Tücher von *B'* weg und schmilzt das Hydrat in *B' B''* dadurch, dass man in das darunter hängende Gitter allmälig mehr und mehr glühende Kohlen legt. Das Hydrat schmilzt nun, fliefst nach *B* hinunter, und kommt daselbst mit dem stark erhitzten Eisen in Berührung, welches sich einem Theile nach auf Kosten des Wassers im Hydrate und einem Theile nach auf Kosten des Kali's oxydirt, wodurch zugleich Wasserstoffgas und Dämpfe von Kalium gebildet werden, welche durch die untere Oeffnung des Rohres in die Kupfer-Vorlage ge-

führt werden. Das Kalium wird sowohl in dem untern Theile *CD* des Flintenrohrs, aus welchem es geschmolzen in die Vorlage ausfliefst, als auch in letzterer selbst condensirt. Das Wasserstoffgas entweicht durch die Röhre *I*. Bisweilen ist es rauchig durch nicht condensirtes Kalium, und dann entzündet es sich bisweilen an der Luft. Die Ursache, warum das Eisen das Kalium reducirt, scheint die zu sein, dass sich eine Verbindung von oxydirtem Kalium mit oxydirtem Eisen erzeugt, zu deren Bildung das Wasser des Hydrats keine hinreichende Menge Sauerstoff liefern kann, und wozu also auch ein Theil des Kali's den seinigen abgeben muss. Man muss deshalb zu dieser Operation ein solches Hydrat anwenden, welches kurz zuvor in einem wohlbedeckten Tiegel in glühendem Fluss geschmolzen worden war, weil eine sehr geringe Menge Wasser, welche durch's Glühen verjagt werden konnte, hinreichend ist, alle Reduction von Kalium zu verhindern, so dass man nur Wasserstoffgas erhält.

Um diese Operation leiten zu können, muss man beständig auf die Gasentwickelung aufmerksam sein. Ist das Gas rauchig, so wird zu viel Hydrat auf einmal hinunter geschmolzen, und dann geht die Operation zu heftig. Fängt die Gasentwickelung an, sehr langsam zu werden, welches man leicht erkennt, wenn die Oeffnung der Röhre *I* unter Steinöl getaucht wird, so ist das Hydrat von *B'B''* weggeschmolzen; man legt dann unter *B''B'''* glühende Kohlen und fährt fort. Die Operation ist beendigt, wenn die Hitze endlich von *B'''* bis *A'* gewirkt hat, das Hydrat auch von da abgeflossen ist und die Gasentwickelung in Folge davon aufgehört hat. Man verschliefst dann mit einem passenden Kork und Lutum die Oeffnungen *A* und *I*, nimmt den Flintenlauf aus dem Feuer und lässt ihn erkalten. Man findet dann alles Kalium in der Vorlage *GG'HH'* angesammelt. Man nimmt *GG'* und *HH'* auseinander, und nimmt das Kalium mittelst eines gebogenen, zuvor in destillirtes Steinöl getauchten, Eisenstabes heraus, worauf es auf die Art, wie ich unten angeben werde, aufbewahrt wird.

Bei dieser Operation geschieht es bisweilen, dass die Gasentwickelung durch *I* aufhört und dafür oben durch die Röhre *A* stattfindet. Dies zeigt an, dass der Apparat auf dem andern Wege verstopft ist, welches daher rührt, dass die Hitze so

schwach war, dass unzersetztes Kalihydrat durch das Eisen hindurchfloss und erstarrte. Man legt dann um den Theil C'' vom Flintenrohre etwas Feuer, um das Hydrat zu schmelzen; glückt dies aber nicht, so muss die Operation abgebrochen werden. Eben so ereignet es sich bisweilen, dass sich durch keine der Röhren Gas entwickelt; dann ist der Beschlag geschmolzen oder abgesprungen, und das Flintenrohr, welches in unmittelbarer Berührung mit Kohle zu Gusseisen schmilzt, hat ein Loch bekommen, so dass sowohl Kalium als Wasserstoffgas auf diesem Wege entweichen. Die Operation muss dann abgebrochen werden und ist nun völlig verunglückt.

Man erhält auf diese Art ungefähr $^1/_4$ vom Gewichte des Hydrats an Kalium. Das Uebrige, welches ungefähr $^2/_3$ vom ganzen Kalium-Gehalte beträgt, bleibt in Verbindung mit dem Eisenoxydul. Diese Verbindung sitzt in dem Flintenlaufe fest an und lässt sich nur mit Schwierigkeit herausarbeiten, weil sie vom Wasser gar nicht oder nur sehr schwierig aufgelöst und angegriffen wird. Ihre chemische Natur ist noch nicht so ausgemittelt worden, wie sie es verdiente, und sie scheint eine bestimmte chemische Verbindung zu sein von Eisensuboxyd und Kaliumsuboxyd in dem wechselseitigen Verhältnisse, dass das erstere mehrere Male so viel Sauerstoff, als das letztere, enthält. Enthielte sie Kali und Eisenoxydul, so würde sie durch Wasser zersetzt werden müssen, indem das Kali dazu ein weit gröfseres Vereinigungsstreben hat, als zu dem Eisenoxydul, welches sich überdies gerne mit Wasser zu einem Hydrat vereinigt.

Aus der Quantität von Kalium, welche in diesem Fall erhalten wird, kann nichts Sicheres auf die Zusammensetzung dieses Rückstandes geschlossen werden, weil viel Kalium mit dem Wasserstoffgase weggeht, da dieses rauchig ist, und weil nicht alles reducirte Kalium so genau gesammelt werden kann. Wenn inzwischen von 100 Theilen Kalihydrat 23 Th. Kalium erhalten werden, so ist dies $^1/_3$ von dem in dem Hydrat enthaltenen Kalium. Nimmt man dann an, dass 3 Atome Kalihydrat angewandt worden sind, so hat sich das Eisen auf Kosten der 3 Atome Wasser und des einen Atoms Kali in Suboxyd verwandelt und die beiden anderen Atome Kali zu Kaliumsuboxyd reducirt. Man muss bei diesem Versuche das Eisen im Ueberschuss, und davon wenigstens 3mal so viel als Hydrat anwen-

den. Um aller üblen Wirkung von Oxyd auf der innern Seite des Rohres und auf dem eingelegten Eisen zuvorzukommen, kann man, nachdem das Rohr zum Glühen erhitzt ist, Wasserstoffgas hindurchstreichen lassen, welches zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre gegangen ist, und dann das Hydrat einbringen, nachdem man in der Röhre *I* kein Wasser mehr sich absetzen sieht. Das Wasserstoffgas reducirt dann alles Eisenoxyd zu metallischem Eisen, und das dadurch gebildete Wasser wird durch das Wasserstoffgas weggeführt.

Brunner hat hierauf diese Methode so verbessert, dass man sich derselben mit geringeren Kosten zur Gewinnung von gröfseren Mengen Kaliums, als durch die vorher erwähnte Methode mit Eisen erhalten wird, bedienen kann. Man bringt in eine Retorte von Schmiedeeisen verkohlten Weinstein (ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali und durch die Zerstörung der Weinsäure entstandener Kohle), vermischt mit $^1/_{14}$ vom Gewichte des Weinsteins Holzkohle, um durch letztere zu verhindern, dass die Masse in Fluss komme, in welchem Falle sie leicht übersteigt, in dem Halse der Retorte erstarrt und ihn so verstopft. Die Retorte wird dann in einem guten Zugofen zum Glühen gebracht, und die Mündung des fast senkrecht stehenden Retortenhalses unter Steinöl in ein passendes Gefäfs geführt. Es entwickelt sich dabei eine grofse Menge Gas, und zugleich setzt sich Kalium im Retortenhalse ab oder tropft in das Steinöl herunter. Nach Brunner's Angabe giebt der Weinstein auf diese Art 3 Procent seines Gewichtes Kalium.

Am besten bedient man sich zu dieser Operation solcher Gefäfse von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber in Handel kommt, welche man zuvor wohl durchglühen muss, um alles noch darin versteckte Quecksilber auszujagen, da sich dieses oft nur dadurch vollkommen wegschaffen lässt, dass man seine Dämpfe mittelst eines Handblasebalgs aus dem glühenden Gefäfse austreibt. Man füllt dasselbe dann mit einer Masse, welche durch Verkohlen von rohem Weinstein oder durch Abbrennen eines Gemenges von 2 bis 3 Theilen rohem Weinstein und 1 Th. Salpeter erhalten wird, und welcher man noch $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ ihres Gewichts Kohlenpulver zusetzt. Die Oeffnung des eisernen Gefäfses ist mit Schraubengängen versehen, zu welchen man entsprechende an dem einen Ende eines 6 bis 8 Zoll langen Stückes Flintenlauf schneiden lässt, welches

dann das Ableitungsrohr bildet; es ist jedoch nicht nothwendig, dass dasselbe auf diese Art eingeschraubt sei, es ist schon hinreichend, dasselbe durch Einschmirgeln wohl einzupassen. Das Gefäfs wird dann, mit dem hintersten Ende auf einem unterstehenden Steine ruhend, ganz horizontal in einen Windofen gelegt, so wie es auf Taf. I., Fig. 3. angedeutet ist, wo *A* das mit der Kali-Masse gefüllte Eisengefäfs, und *B* die Unterlage von einem feuerfesten Backstein ist, wovon ersteres getragen wird; auch ist es sehr vortheilhaft, wenn man durch ein, zwischen dem Boden des Gefäfses und der Ofenmauer angebrachtes Stück Mauerstein, das Gefäfs so befestigen kann, dass es während der Operation nicht so leicht aus seiner Lage gebracht werden kann. Sobald alle Feuchtigkeit ausgetrieben und die Masse in schwaches Glühen gekommen ist, schraubt man das Rohr *C* an, für welches im Ofen eine passende Oeffnung gelassen ist. Sollte die Schraube nicht ohnehin luftdicht schliefsen, so bestreicht man sie aufsen mit etwas Thonkitt. Das Leitungsrohr *C* darf nicht länger sein, als nöthig ist, um durch die Wand des Ofens zu gehen, und um dann in die Mündung einer Vorlage einzupassen *). Sobald sich aus der im Gefäfse glühenden Masse grüne Dämpfe zu entwickeln anfangen, so ist dies ein Zeichen, dass die Reduction anfängt, und nun legt man eine Vorlage, Fig. 4., an, welche aus zwei Theilen besteht und aus Kupferblech verfertigt ist. *D* ist der obere Theil, ein dünnes Parallelepipedum von ungefähr 10 Zoll Höhe und 5 — 6 Zoll Breite in der einen, und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Breite in der andern Richtung, und unten offen. Zunächst an der einen Seite, *a*, ist es inwendig durch eine Scheidewand bis $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in zwei Abtheilungen getheilt, womit bezweckt wird, den Weg des Gases zu verlängern und dasselbe abwärts zu leiten. Auf jeder seiner schmäleren gegenüberstehenden Seiten hat es oben eine kurze offene Röhre, von welcher die eine *d* bestimmt ist, die Mündung des Rohres vom Reductionsgefäfse aufzunehmen, und also genau danach ge-

*) Es ist nothwendig, dass, gerade damit das Rohr so kurz als möglich sei, hier die Wand des Ofens dünner als anderswo gemacht werde, welches man am besten dadurch bewirkt, dass man in diese vordere Wand des Ofens zwei dünne, mit der schmalen Kante auf einandergelegte Backsteine oder ein Stück eines grofsen Graphittiegels einsetzt.

macht sein muss. In die andere wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein dünner Eisenstab *ee* geht, für welchen ebenfalls ein Loch in der Scheidewand *bb* in der Vorlage vorhanden ist; der Zweck dieses Eisenstabes ist, in das Ableitungsrohr eingebracht zu werden, um dasselbe offen zu erhalten. Fig. 5. zeigt dasselbe parallelepipedische Gefäfs, von der schmälern Seite gesehen, um zu zeigen, wie durch eine in die breitere Seite desselben eingelöthete kleine Röhre *g* dem Gase ein Ausweg gelassen ist. In diese Röhre wird nämlich durch einen Kork eine etwas weite, nach unten gebogene, Glasröhre angebracht, so dass sie nach Willkür in ein mit Steinöl gefülltes Gefäfs *G* getaucht werden kann. *E* ist ein anderes parallelepipedisches Gefäfs von Kupferblech, in welches *D* genau hineinpasst, so dass es bis auf den Boden hineingeschoben werden kann. In dieses Gefäfs giefst man einige Zoll hoch Steinöl. Die Fuge bei *d* wird mit Leinölkitt dicht gemacht, welchen Kitt man ebenfalls in die Fuge zwischen *D* und *E* streichen kann, um zu verhindern, dass hier Wasser hinein-, oder Steinöl heraustrete. *E* wird in ein anderes Gefäfs *F* gestellt, gefüllt mit kaltem Wasser, welches öfter erneuert oder durch Eis abgekühlt wird. Fig. 5. zeigt den zusammengesetzten Apparat von der vordern Seite, und Fig. 3. von neben angesehen. Auch bei dieser Operation muss man auf die Gasentwickelung aufmerksam sein, denn so wie sie aufhört, ist dies ein Beweis, dass sich das Rohr vom Reductionsgefäfs verstopft. Um dasselbe zu öffnen, hat man den Eisenstab *ee*, welcher sich an dem in dem Apparate befindlichen Ende mit einem ordentlichen Bohrer mit scharfen Kanten endigt, so dass man damit, sobald die Gasentwickelung abzunehmen anfängt, in die Röhre hineinbohren kann. Man muss dabei auf dem Eisenstabe ein Zeichen haben, um zu wissen, wie weit die Spitze in den Apparat hineinreicht.

Der chemische Process, wodurch das Kali bei dieser Operation reducirt wird, ist sehr complicirt und noch nicht hinreichend ausgemittelt. Der geringste Theil Kalium wird metallisch hergestellt, ein nicht unbedeutender Theil davon wird in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt, welche zugleich mit dem Kalium übergeht und die Ursache der festen Verstopfung in dem Rohre ist. Ihre Menge ist nicht bei jeder Operation gleich grofs, und sie scheint sich mit der Menge des

zugesetzten Kohlenpulvers zu verändern. Hat der Eisenstab keine schneidenden Bohrkanten am Ende, so verstopft sich das Rohr bald vollkommen. Man muss dann das Feuer wegnehmen, wozu man den Ofen so eingerichtet hat, dass die den Rost bildenden Eisenstäbe schnell und auf einmal weggenommen werden können, mit Ausnahme der beiden mittleren, auf welchen der Apparat ruht. Die Kohlen fallen dann auf einmal hinunter in den Aschenraum. Sobald das Gefäfs etwas abgekühlt ist, wird die Vorlage weggenommen und das Rohr mit einem starken, in Steinöl getauchten Bohrer ausgebohrt. Man muss sich hüten, bei diesem Anbohren Feuchtigkeit zu der Masse kommen zu lassen, wodurch bisweilen sehr starke Explosionen entstehen, welche einen Theil der brennenden Masse umherwerfen, und selbst den Bohrer aus der Hand des Bohrenden schleudern können, welcher sich dabei leicht die Hände verbrennt. Ist das Rohr geöffnet, so setzt man den Rost wieder ein, kittet die Vorlage an und setzt die Operation wieder fort.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, ohne dass das Rohr verstopft ist, so ist die Operation beendigt. Das Reductionsgefäfs ist dann leer, oder enthält nur einen Ueberschuss von Kohle oder von Kali, nebst solchen Salzen, welche in diesem Falle nicht verändert werden, wie Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Cyankalium und Chlorkalium. In der Vorlage im Steinöl liegt das Kalium angesammelt. War die Operation gut gegangen, so ist das meiste metallisch, in bleigrauen, gröfseren und kleineren Kugeln und rundlichen Massen. Zwischen diesen liegt eine zum Theil pulverige, zum Theil in Massen zusammengebackene, durch das Ausbohren des verstopften Rohres herausgebrachte Materie.

Das meiste Kalium aus dem Weinstein und dem Salpeter entweicht mit dem Gase in einer noch nicht bekannten Verbindung. Diese gasförmige Verbindung brennt mit einer weifsen, mit Roth gemischten Flamme und setzt wiedererzeugtes Kali ab. Aus dem Gase setzt sich eine weifse, graue oder bisweilen schwarze Materie ab, welche an der Luft grün wird und sich entzündet, mit Wasser aber sich roth färbt, und deren ich später ausführlicher erwähnen werde. Dass diese Operation dessen ungeachtet so vortheilhaft ist, kommt daher, dass das Material so wenig kostet, und dass sie so sehr im Grofsen ausführ-

bar ist, dass man auf einmal 4 bis 5 Unzen Kalium erhalten kann.

Das in dem Petroleum angesammelte Kalium muss zunächst von der schwarzen Masse, die ihm stets beigemengt und womit es zum Theil zusammengeschmolzen ist, mit Sorgfalt mechanisch befreit werden. Man sucht alles Metall heraus, bindet dasselbe in starkes, mit Petroleum befeuchtetes Leinen und legt es damit in Petroleum, was dann bis zu $+65^0$ erwärmt wird. Man fasst es darauf mit einer breiten Zange von Holz, deren Arme durch eine Schraube zusammengeschraubt werden können, und presst auf diese Weise das geschmolzene Kalium allmälig durch das Leinen aus. Es quillt dabei in klaren metallisch glänzenden Tropfen hervor, die zu gröfseren zusammenfliefsen. Dennoch ist es jetzt noch kohlenstoffhaltig und muss deshalb aus einer eisernen Retorte destillirt werden. Im Nothfall kann dies allerdings auch aus einer Retorte von Porzellan oder Glas geschehen, aber dabei bildet sich auf Kosten der Bestandtheile der Retorte viel Kali Eine solche Retorte wird am besten aus einer getriebenen Kugel von starkem Schmiedeeisen verfertigt, die mit einem etwas weiten Halse von Eisen versehen wird, der sich nach Innen konisch verengt und dessen Seiten sich mit einem Winkel von 8 bis 10 Graden gegen einander neigen. In diesen Hals wird ein eisernes Rohr eingeschmirgelt, welches gleich vor der Einschmirgelung so gebogen ist, dass es einen Retortenhals bildet. Das Kalium wird in die Kugel gelegt und darin mit Petroleum übergossen, um es dadurch gegen die Einwirkung der Luft zu schützen. Dann wird der Hals luftdicht eingeschoben und das offene Ende desselben in eine Vorlage eingeführt, die Petroleum enthält, welches darin so hoch hinauf steht, dass die Oeffnung des Retortenhalses dadurch abgeschlossen wird. Die Retorte wird im Anfange gelinde erhitzt, bis das Petroleum davon abdestillirt ist, und darauf nach und nach bis zur höchsten Temperatur, die der Ofen geben kann. Das Kalium destillirt dann über und tropft in das Petroleum der Vorlage. Man klopft von Zeit zu Zeit leise an den Retortenhals, damit sich das Kalium davon ablöse und herabfliefse. Wenn dann die Retorte im völligen Glühen ist und kein Kalium mehr übergeht, so ist die Operation beendigt. Etwas Kalium bleibt häufig in dem Retortenhalse sitzen, welches mit einem in Petro-

leum getauchten und am Ende gebogenen, steifen Eisendraht losgestofsen wird, so dass es in das Petroleum herabfällt. Die in der Retorte zurückbleibende Masse ist schwarz, porös, und entwickelt in Wasser das im Theil I. S. 297 angeführte Kohlenwasserstoffgas. Diese Masse ist also eine Verbindung von Kalium mit Kohlenstoff.

Die schwarze Masse, aus welcher das Kalium ausgesucht worden ist, giebt noch eine Portion Kalium, wenn man sie auf ähnliche Weise bei Glühhitze der Destillation unterwirft. Aber sie kann auch zu anderen Zwecken verwandt werden, z. B. zur Bereitung der Rhodizinsäure und Krokonsäure, wie ich bereits Th. I., S. 654 gezeigt habe.

Die Bereitung des Kaliums gehört jetzt zu den Operationen, welche nicht mehr in den Laboratorien der Chemiker vorgenommen zu werden brauchen. Sie wird in chemischen Fabriken im grofsen Mafsstabe ausgeführt, und der Chemiker, welcher keine Anstalten hat, um es selbst zu bereiten, erhält es käuflich zu einem billigern Preise, als wofür er dasselbe im Kleinen würde selbst bereiten können.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich. Bei + 15° ist es halbflüssig, bei + 40° ist es noch flüssiger, und bei + 55° ist es völlig fliefsend, so dass mehrere einzelne geschmolzene Kugeln sich zu einer gröfsern vereinigen. Bei + 10° ist es geschmeidig und hat den Glanz von polirtem Silber, bei 0° ist es spröde und hat krystallinischen Bruch. So weit man aus den bis jetzt beobachteten Zeichen von krystallinischer Form urtheilen kann, schiefst das Kalium in den Formen des regulären Systems an. Pleischl giebt an, dass er einmal bei der Destillation von Kalium einen kleinen Klumpen im Retortenhalse erhalten habe, der mit kubischen Krystallen besetzt gewesen sei. Bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur fängt es an zu kochen, verflüchtigt sich, indem es sich in ein schön grünes Gas verwandelt, welches sich an kalte Körper wieder in Tropfen condensirt. Das specifische Gewicht des reinsten Kaliums ist bei + 15° = 0,865.

Das Kalium soll sich, nach v. Bonsdorff's Angabe, bei gewöhnlichen Lufttemperaturen vollkommen metallisch erhalten, sowohl im Sauerstoffgase als auch in atmosphärischer Luft, wenn sie vollkommen frei von Kohlensäuregas und von Was-

sergas sind, aber in gewöhnlicher, mit Kohlensäuregas und mit Wassergas gemengter atmosphärischer Luft wird es allmälig ohne Feuererscheinung oxydirt. Bis zu einer, zur Verflüchtigung hinlänglichen Temperatur erhitzt, entzündet es sich und brennt mit grofser Heftigkeit. Es lässt sich auch durch den elektrischen Funken entzünden. Es hat von allen bekannten Körpern das gröfste Vereinigungsstreben zum Sauerstoff, und es ist daher auch schwer aufzubewahren, ohne eine Oxydation zu erleiden. Bei erhöhter Temperatur reducirt es alle bekannte oxydirte Körper. Hinlänglich erhitzt, entzündet es sich und brennt in allen sauerstoffhaltigen Gasarten, wie z. B. im Stickoxydgas, Stickoxydulgas, Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas u. s. w. Auch in Schwefelwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas u. a. kann es entzündet werden und brennen. Die gewöhnlichste Art, Kalium aufzubewahren, ist, dasselbe in verstopften Flaschen unter Steinöl zu legen. Das Petroleum, welches hierzu angewandt wird, muss frei von Feuchtigkeit sein, was erreicht wird, wenn man es einige Tage lang in einer verschlossenen Flasche mit breiten Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium stehen lässt. Diese Art von Aufbewahrung hat die Unbequemlichkeit, dass es nachher schwer hält, das Kalium vom Oele zu befreien. Es hält sich darin sehr wohl, und ich besitze Stücke, welche seit 20 Jahren auf diese Weise aufbewahrt sind. Das Oel verdickt sich und bildet mit dem, bei dem öftern Oeffnen der Flasche durch den Sauerstoff der Luft gebildeten Kali eine braune, seifenartige Masse, welche das Metall umgiebt. Man reinigt es, wenn es angewendet werden soll, sehr leicht dadurch, dass man das Kalium, nachdem es von dem gröfsten Theil der Schmiere befreit worden ist, in ein Glasrohr legt, welches an einem Ende in eine feine Spitze ausgezogen worden ist, und durch diese mit einem Stempel, der mit Werg umbunden und in Petroleum getaucht worden ist, ausdrückt. Das Rohr wird in warmem Petroleum bis zum Schmelzen des Kaliums erhitzt, und wenn dasselbe angewandt werden soll, so wird es herausgezogen und der Stempel niedergeschoben, so dass das Metall spiegelblank dahin niederfällt, wo man es anzuwenden beabsichtigt.

Wird Kalium in *Wasserstoffgas* erhitzt, so vermindert sich des letztern Volumen, es erhält die Eigenschaft, so lange es noch warm ist, sich an der Luft zu entzünden; bei der Ab-

kühlung aber condensirt sich das Kalium wieder und das Gas entzündet sich nicht mehr. Das Kalium scheint also nicht chemisch mit dem Wasserstoffgas verbunden zu sein, wie mehrere Chemiker anzunehmen scheinen. Gay-Lussac und Thénard geben an, dass Kalium, bis zu einer gewissen, noch nicht zur Glühhitze reichenden Temperatur in Wasserstoffgas erhitzt, dieses absorbire, und sich in eine graue, pulverige Masse verwandele, welche, wenn sie mit Quecksilber vermischt wird, das Wasserstoffgas entweichen lässt, während sich das Kalium amalgamirt, und welche, in Wasser geworfen, ¼ mehr Wasserstoffgas ausgiebt, als Kalium, welches kein Wasserstoffgas absorbirt hat. Sie entzündet sich sowohl in Sauerstoffgas als in der Luft. Diese Verbindung besteht aus 3 Atomen Kalium und 1 Aequiv. oder 2 At. Wasserstoff. Jacquelin, welcher die Eigenschaft des Kaliums, Wasserstoffgas zu absorbiren, bestätigt hat, giebt an, dass diese Absorption bei einer gewissen Anzahl von Graden stattfindet, über welche hinaus sie durch die Hitze wieder getrennt werden, aber dass, wenn die Temperatur dann wieder erniedrigt wird, die Absorption auf's Neue geschieht. Jacquelin hat es zur Scheidung kleiner Quantitäten Wasserstoffgas und Stickgas angewandt.

Kommt Kalium mit Wasser in Berührung, so entzündet es sich und brennt mit rothem Feuer. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so fährt es darauf als rothe Feuerkugel umher und hinterlässt, beim Verlöschen der Flamme, eine kleine, klare Kugel, welche mit prasselndem Geräusche verschwindet. Diese ist geschmolzenes Kali, welches durch die bei der Verbindung mit Wasser entwickelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Bei diesem Versuche muss man eine Glasglocke zur Hand haben, um sie in dem Augenblicke, wo das Feuer verlöscht, über die kleine durchsichtige Kugel zu halten, weil sie bei ihrer Explosion, die an sich weder stark noch sonst gefährlich ist, feine Tropfen von kaustischer Lauge umherwirft, welche die Kleider beschädigen und die Augen gefährlich verletzen können.

Wird Kalium auf Eis geworfen, so entzündet es sich ebenfalls und fährt dabei hin und her. Auf einem mit Rhabarber oder Curcuma bestrichenen feuchten Papiere geschieht dasselbe, und der Weg der Kugel wird zufolge der Reaction des Alkali's durch einen braunen Strich bezeichnet. Die Flamme

bei dieser Verbrennung ist fast nur allein Wasserstoffgas, indem das Kalium auf Kosten des Wassers verbrennt.

Wirft man Kalium auf Quecksilber, dessen Oberfläche feucht, z. B, angehaucht, ist, so zieht sich der feuchte Beschlag sogleich zurück, und das Quecksilber wird in weitem Abstande vom Kalium rein. Dieses wird in einer drehenden Bewegung unaufhörlich auf der Oberfläche des Metalls herumgeführt und ohne Feuererscheinung in Kalihydrat verwandelt. Je kleiner die Kugel wird, um so mehr geht die Anlaufung auf dem Quecksilber zurück, so dass es sich zuletzt innerhalb eines sehr kleinen Kreises bewegt, und in dem Augenblick, wo die letzte Spur von Kalium verschwindet, ist die Oberfläche des Quecksilbers mit einer dünnen Lage von Kalihydrat überzogen, in Wasser gelöst, welches es aus der Luft angezogen hat. Die Bewegung des Kaliums scheint eine Folge der Oxydation durch die Feuchtigkeit zu sein. Sie scheint von einer Wasserstoffgas-Entwickelung herzurühren und von derselben Art zu sein, wie die Bewegungen des Camphors auf Wasser. Sie findet in allen feuchten Gasen statt, auch in denen, welche keinen Sauerstoff enthalten, aber nicht in denen, welche völlig wasserfrei sind, auch nicht in trockner Luft und trocknem Sauerstoffgase.

Das Atom des Kaliums wiegt 489,916 und wird durch K vorgestellt.

Das Kalium hat 3 Oxyde, das Suboxyd, das Alkali und das Superoxyd.

1) *Kaliumsuboxyd* wird erhalten, wenn Kalium in Luft erhitzt wird, welche nicht Sauerstoff genug enthält, um es in Kali zu verwandeln, oder wenn 1 Th. Kalium mit $1^1/_5$ Kalihydrat in einer Temperatur erhitzt wird, welche nicht + 300° übersteigen darf. Auch erhält man es mit Kiesel vermischt, wenn Kalium in Glasgefäfsen erhitzt wird, wobei die Bestandtheile des Glases, das Kali und die Kieselsäure, zersetzt werden. So lange das Suboxyd heifs ist, hat es eine graurothe Farbe, nach dem Erkalten aber ist es grau. An der Luft erhitzt, entzündet es sich leicht, oft schon bei + 20° bis 25°, und immer unter der Glühhitze, und verbrennt zu Kaliumsuperoxyd. Es oxydirt sich auf Kosten von Wasser ohne Feuer mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu Kali. Im luftleeren Raume auf Platin oder Eisen erhitzt, wird es in der Weifsglühhitze in

sich verflüchtigendes Kalium und in zurückbleibendes Kali zersetzt. Seine genaue Zusammensetzung ist noch nicht ausgemittelt, aber man vermuthet, dass das Kalium darin mit halb so viel Sauerstoff wie im Kali verbunden ist. In diesem Falle besteht es aus 2 Atomen Kalium und 1 At. Sauerstoff, K^2O oder $\dot{K}$.

2) *Das Alkali Kali.* Es kommt in der Natur vor, theils als Bestandtheil von Mineralien und theils in organischen Körpern. Es ist in den allgemeinsten aller Mineralien, im Feldspath und im Glimmer, enthalten, von welchen ersterer $^1/_6$ seines Gewichts Kali, und letzterer verschieden, gewöhnlich gegen $^1/_{12}$, davon enthält. Die gewöhnlichste Art, dasselbe zu erhalten, ist indess aus der Asche von Pflanzen, z. B. aus der Asche derjenigen, welche in unseren Feuerstätten verbrannt werden, aus welcher es im Grofsen bereitet wird, und unter dem Namen Pottasche in Handel kommt. Daher rührt es, dass man in Frankreich und England das reine Alkali *Pottasse* und das Metall *Pottassium* nennt. Der Name Kali, dessen wir uns bedienen, ist arabisch und wurde von den arabischen Gelehrten so wie jetzt, mit seinem definitiven Artikel *al* (*al Kali*) für alle Alkalien gebraucht, welche sie indess für einen und denselben Körper hielten. Wir haben das Wort Kali gewählt, um einen besondern Namen für das reine Alkali zu haben, und um dasselbe nicht durch den Namen Pottasche, welcher eine Zeit lang gebraucht wurde, mit der Handelswaare Pottasche zu verwechseln. Man nannte das Kali auch ehemals vegetabilisches Laugensalz, *Alkali vegetabile,* aber nachdem Klaproth dasselbe in Mineralien entdeckt hatte, fand man bald, dass dasselbe allgemeiner im Mineralreiche vorkomme, als Natron, welches damals Minerallaugensalz, *Alkali minerale,* genannt wurde, und seitdem hat man diesen Namen gänzlich verworfen.

Das Kali kommt so selten frei von aller Verbindung vor, dass es schwer ist, sich dasselbe rein zu verschaffen. Die gewöhnlichste Gestalt, unter welcher wir es kennen, ist das Hydrat, in welchem es also schon mit Wasser verbunden ist.

Wasserfreies Kali kann nur durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trocknen Sauerstoffgases erhalten werden, als zur Bildung des Alkali's erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlasst die Entstehung

von Suboxyd oder von Superoxyd. Es kann auch erhalten werden, wenn 1 Th. Kalium mit 1,4 Th. Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei das Wasser des Hydrats zersetzt, Wasserstoffgas entwickelt und 2,3 Th. wasserfreies Kali gebildet wird. Dasselbe ist weifs, etwas in's Graue ziehend, es schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Die geschmolzene Masse ist hart, von muschligem Bruche und von gröfserem specifischen Gewichte, als das Hydrat. Es verbindet sich mit Wasser mit der äufsersten Heftigkeit, und waren beide in richtigem Verhältnisse angewandt, so geräth dabei das neugebildete Hydrat in glühenden Fluss.

Das Kali besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium . . .	83,05 . . .	1
Sauerstoff . .	16,95 . . .	1

Atomgewicht 589,916 = KO oder $\dot{K}$.

Das Kalihydrat wird in allen Fällen erhalten, wo man sich Kali durch Abscheidung aus anderen Verbindungen zu verschaffen versucht. Ich will hier in der Kürze durchgehen, wie dasselbe, von dem ersten Material, dem Holze, an, gewonnen wird.

Man erhält das Kali aus der Asche der meisten Pflanzen, durch Auslaugen mit Wasser. In mehreren holzreichen Ländern, wie in Schweden, Polen, Russland und Nordamerika, wird es fabrikmäfsig bereitet. Man verbrennt eine grofse Portion Holz zu Asche, und laugt diese erst mit kaltem, dann mit kochendheifsem Wasser aus, wobei das Wasser das Kali zugleich mit den übrigen Salzen der Asche auflöst und die Erden zurücklässt. Die Auflösungen werden zur Trockne abgedunstet und geben ein schwarzes Salz, welches nachher weifs gebrannt wird, und unter dem Namen c a l c i n i r t e P o t t a s c h e in den Handel kommt.

Die Pottasche ist kein reines Kali, sondern enthält dasselbe theils mit Kohlensäure gesättigt, theils mit Kieselsäure verbunden und mit den Salzen der Asche gemengt, welche hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und zuweilen etwas kohlensaurem Natron bestehen *).

*) Wiewohl ich in der Pflanzenchemie Gelegenheit haben werde, die Zu-

Um die Pottasche einigermafsen rein zu erhalten, löst man sie in kochendem Wasser auf, filtrirt die Auflösung und dunstet sie bis zur Krystallisation ab. Dabei setzen sich die fremden Salze ab, und wenn nach wiederholter Abdunstung nichts mehr anschiefst, so wird die rückständige Lauge in einer reinen Eisenpfanne bis zur Trockne abgedunstet. Schneller, aber mit gröfserm Abgange, kann man die Pottasche reinigen, wenn man sie mit gleichen Theilen kalten Regenwassers übergiefst, ein paar Tage lang zuweilen damit umrührt, und endlich die Lösung von dem Ungelösten durch Leinwand abseiht und bis zur Trockenheit abdunstet. So reinigt man sie in den Apotheken; doch wird sie dadurch nicht von allen fremden Salzen gänzlich befreit, behält auch ihren ganzen Kieselsäuregehalt.

Will man zu chemischem Behufe ein ganz reines Kali haben, so muss man es sich auf andere Weise verschaffen. Man mengt ganz genau 2 Theile saures tartrylsaures Kali (*Cremor tartari*) mit 1 Theile gut gereinigtem salpetersauren Kali (Salpeter) und verbrennt dieses Gemenge in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, dass man die Pfanne erst erhitzt, bis ihr Boden gelinde glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hinein bringt und eine nach der andern abbrennen lässt. Die Tartrylsäure, welche aufser dem Sauerstoff noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, verbrennt auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure, wobei beide Säuren sich einander gegenseitig zerstören, und das Kali, womit sie vereinigt waren, zurückbleibt, jedoch mit einem Theile

sammensetzung der Asche der verschiedenen Holzarten anzugeben, möchte es doch gut sein, hier vorläufig zu erinnern, dass die gewöhnliche Pottasche alle auflöslichen Salze der zu ihrer Fabrikation angewandten Holzaschen enthält, und dass diese Salze, sowohl nach den verschiedenen Holzarten, als nach dem Erdreiche, worauf diese gewachsen sind, sehr verschieden sein können. Nach den Untersuchungen von Berthier ist die Zusammensetzung der aus den gewöhnlichen Holzarten gewonnenen Pottasche folgendermafsen verschieden:

	Eiche.	Linde.	Birke	Tanne.	Fichte.
Kali mit mehr oder weniger Natron	64,1	60,64	79,5	65,4	47,00
Kohlensäure	24,0	27,42	17,0	30,2	20,75
Schwefelsäure	8,1	7,53	2,3	3,1	12,00
Chlorwasserstoffsäure	0,1	1,80	0,2	0,3	6,60
Kieselsäure	0,2	1,61	1,0	1,0	1,33

der Kohle der Weinsäure gemengt. Man kann auch den Weinstein für sich brennen, bis die Masse grau wird oder zu rauchen aufhört, und erhält dadurch ein ebenso reines Kali, bei welchem man aufserdem vor dem Kochsalze sicher ist, welches dem gereinigten Salpeter oft anhängt. Dieses Verbrennen darf aber nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali während des Brennens durch Kieselsäure oder Thonerde verunreinigt wird. Die ausgebrannte kohlige Masse wird mit Wasser übergossen, die Auflösung filtrirt und dann in einem silbernen oder eisernen Gefäfse abgedampft.

Das Kali ist nun zwar frei von anderen fremden Salzbasen, aber es ist noch mit Kohlensäure verbunden, und muss von dieser befreit, d. h. kausticirt werden. Dies geschieht auf folgende Weise: 1 Th., durch Brennen von allen anhängenden organischen Materien befreites, kohlensaures Kali wird in 7 bis 12 Thln. Wasser in einem blanken Eisengefäfse aufgelöst. Ist die Auflösung nicht klar, so muss man das Unklare sich erst absetzen lassen und dann die klare Flüssigkeit abgiefsen. Abseihung ist hierbei weniger anzurathen, weil das Alkali in so concentrirtem Zustande gern etwas von dem Papiere aufnimmt, wodurch es dann im kaustischen Zustande eine gelbe oder bräunliche Farbe erhält. Die klare Lauge wird in dem eisernen Gefäfse zum Kochen erhitzt, und während sie kocht, wird nach und nach in kleinen Portionen Kalkhydrat zugesetzt, welches mit wenigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt ist. Man richtet es mit den zuzusetzenden Mengen so ein, dass das Kochen nicht aufhört, und lässt die Lauge mit jeder Portion einige Minuten lang kochen, ehe eine neue zugesetzt wird. Das Hydrat von $1\frac{1}{2}$ Th. reiner Kalkerde ist mehr als hinreichend, die Kohlensäure aus 1 Th. kohlensaurem Kali wegzunehmen. Man wählt hierzu eine reine Kalkart, am liebsten weifsen Marmor, welcher, nachdem er gebrannt ist, zuerst mit destillirtem Wasser angefeuchtet wird, so dass er sich erhitzt und zerfällt, worauf man ihn mit mehr Wasser vermischt, bis er die Consistenz eines dünnen Breies erhält. Wenn ungefähr die Hälfte des Kalkhydrats zugesetzt ist, so nimmt man eine kleine Probe von der kochenden Flüssigkeit, höchstens einen Theelöffel voll, heraus, verdünnt sie mit etwas Wasser und filtrirt sie durch Papier, worauf man sie in eine Säure, z. B. Scheidewasser, giefst; entsteht dann beim Umrühren der

Flüssigkeit kein Aufbrausen, d. h. wird keine Kohlensäure entwickelt, so ist die Lauge hinreichend kaustisch; im entgegengesetzten Falle muss die Operation so lange fortgesetzt werden, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr entsteht. Man muss bei der Probe immer das Alkali zur Säure setzen, weil auf diese Art sogleich Aufbrausen entsteht, statt dass, wenn man umgekehrt verfährt, das kaustische Alkali zuerst ohne Aufbrausen gesättigt wird, welches erst dann bemerkbar wird, wenn man das Alkali mit Säure übersättigt.

Das Kochen muss bei dieser Operation aus zwei Gründen beständig unterhalten werden, theils nämlich, weil der während des Kochens sich bildende kohlensaure Kalk körnig und schwer wird und leicht zu Boden sinkt, und theils weil die Masse zusammenbackt, wenn das Kochen, d. h. die durch's Kochen verursachte Bewegung, nachlässt, indem dann dasselbe schwer und stofsweise geschieht. Setzt man allen Kalk auf einmal zu und erhitzt erst dann zum Kochen, so erhält man den kohlensauren Kalk in Form einer aufgequollenen Masse, welche, wie ein Schwamm, die Lauge eingesogen hat, und welche sich nur schwierig von der Lauge trennen lässt. — Wenn die Probe zeigt, dass die Lauge vollkommen kaustisch oder von Kohlensäure frei ist, so lässt man den meisten Kalk sich beim Erkalten im Gefäfse absetzen, welches, zur Vermeidung von Luftwechsel, wohl bedeckt wird, worauf man dann die Flüssigkeit in eine Flasche abgiefst, und darin sich vollkommen klären lässt. Der Hals der Flasche wird wohl gereinigt und dann verschlossen. Im Grofsen, z. B. in Seifensiedereien, bereitet man kaustisches Kali ohne Sieden. Man legt in ein hölzernes Gefäfs mit doppeltem Boden, von denen der obere mit feinen Löchern durchbohrt ist, eine Schicht Stroh als Seihetuch, und auf dasselbe ein durchgeschaufeltes Gemenge von 2 Thln. gebranntem Kalk, der kurz vorher mit Wasser gelöscht worden ist, und 1 Th. calcinirter Pottasche. Nach einigen Tagen wird Wasser auf dieses Gemenge gegossen, so dass das Gefäfs davon fast angefüllt wird. Nach 12 Stunden wird dieses Wasser wieder abgezapft, welches dann eine starke Lauge ist, und frisches Wasser wieder aufgegossen, welches nach 12 Stunden als eine schwächere Lauge abgezapft wird.

Bei diesem Verfahren verbindet sich die gebrannte, d. h. von Kohlensäure freie, reine Kalkerde mit der Kohlensäure

des Kali's, und bildet damit eine im Wasser unauflösliche Verbindung; das Kali aber bleibt in der Auflösung rein, frei von Kohlensäure und ätzend, aber im Zustande eines Hydrats zurück. Die Quantität des Wassers ist hierbei nicht gleichgültig. 7 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures Kali ist, nach Liebig, das beste Verhältniss. Mit weniger Wasser wird das Alkali nicht vollkommen kaustisch, mit 4 Th. wird, nach demselben, nichts davon von Kohlensäure befreit, wie lange man auch kochen mag, und eine so stark concentrirte Lösung von kaustischem Kali nimmt in umgekehrter Ordnung von kohlensaurem Kalk, womit sie gekocht wird, die Kohlensäure auf. Mitscherlich giebt an, dass selbst bei 10 Theilen Wassers die Lauge nicht völlig kohlensäurefrei erhalten werden kann. Mit 50 Theilen geschieht dies sehr leicht, aber die Lauge enthält dann gern Kalkerde aufgelöst. Da eine gröfsere Menge Kalk dazu angewendet werden muss, als zur Sättigung der Kohlensäure des Kali's erforderlich ist, so wird ein Theil des überflüssig zugesetzten ätzenden Kalks in der Kalilauge mit aufgelöst. Doch nimmt dieselbe keine gröfsere Menge davon auf, als das Wasser für sich aufnimmt, und die Lauge wird davon gereinigt, wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Kali so lange zutröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei kann es zwar geschehen, dass man zuweilen etwas kohlensaures Kali zuviel zusetzt; allein diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil. Hat sich die Lauge abgeklärt, so wird sie abgegossen und in einem Silbergefäfse, oder in einer Pfanne von polirtem Gusseisen, bis zur Trockenheit, oder bis zu einem beliebigen Grade von Stärke, schnell abgedunstet. Will man trockenes Kali haben, so muss es im Silbertiegel bis zum glühenden Flusse vorsichtig erhitzt werden. Das Kalihydrat fliefst wie ein Oel. Es wird auf eine blanke Eisenplatte ausgegossen, nach dem Erstarren sogleich und ehe es erkaltet ist, in kleinere Stücke zerschlagen und diese in ein Glasgefäfs mit eingeriebenem Stöpsel gebracht. Das obere Drittheil des Stöpsels wird mit Talg bestrichen und dann derselbe fest in den Hals der Flasche eingedreht, um das Kali vor der Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft zu schützen. Enthielt das Kali Kohlensäure, so schwimmt das kohlensaure Kali ungeschmolzen auf dem Hydrat, und man hat daher beim Ausgiefsen genau darauf zu achten, dass es nicht mitfolgt.

Für pharmaceutische Zwecke giefst man das geschmolzene Hydrat in trockne Formen von blankem Eisen. Diese Formen bestehen aus zwei zusammengeschraubten Hälften, in welche cylindrische Löcher gebohrt sind, so dass die Junctur dieselben gerade in der Mitte durchtheilt. Oben auf sind sie mit einer über alle Löcher gehenden Rinne versehen, so dass man sie alle auf einmal anfüllen kann. Wenn dann das Kali darin erstarrt ist, werden die Hälften der Formen von einander genommen und die cylindrischen Kalistücke zur Aufbewahrung herausgenommen. Diese Methode hat zwei grofse Vortheile, denn 1) wird das Kali während des Erkaltens nicht der Luft ausgesetzt, und 2) ist diese Form sehr bequem für die Anwendung des Kali's, weil man mit Leichtigkeit so kleine Stücke davon abbrechen kann, als man wünscht, und das Kali in Flaschen mit engeren Oeffnungen aufbewahrt werden kann, die sicherer dicht schliefsen, als die mit weiten Hälsen und dicken Stöpseln.

Das Kalihydrat hat einen krystallinischen Bruch, aber eine bestimmte, demselben angehörige Krystallform konnte noch nicht ausgemittelt werden.

Das ätzende Kali kann noch wohlfeiler folgendermafsen bereitet werden. Man macht gereinigte Pottasche mit gebranntem Kalk, nach der oben gegebenen Vorschrift, ätzend, und kocht die erhaltene Lauge schleunig bis zur Honigdicke ein. Hierauf übergiefst man sie mit $1/3$ so viel Alkohol, als die Pottasche gewogen hat, rührt das Gemenge gut um, kocht es einige Minuten, und giefst es hierauf in eine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel. Hier theilt sich das Gemenge nach und nach in drei Schichten. Die unterste besteht aus trockenem Salze, schwefelsaurem Kali und Gyps; auf dieser ruht eine Lösung von Chlorkalium, von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali im Wasser, und zu oberst schwimmt eine braungelbe Lösung von Kalihydrat im Alkohol. Diese wird mittelst eines Hebers abgesondert und in einem silbernen oder polirten eisernen Gefäfse schnell so weit eingekocht, bis sie sich mit einer harten, kohligen Rinde bedeckt, und die darunter befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist und wie ein Oel fliefst. Die letztere wird sodann auf ein kaltes Blech ausgegossen, und erstarrt beim Abkühlen, oder sie wird in ein silbernes Gefäfs abgegossen und nachher bis zum glühenden Fluss eingedickt. Im erstern Falle enthält das Kalihydrat Krystallwas-

ser, im letztern Falle nicht. — Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass alle schwefelsauren Salze abgeschieden werden; dagegen aber wird vom Alkohol neben dem Hydrat auch zugleich etwas Chlorkalium mit aufgelöst, und wenn sich bei der Abdampfung die kohlige Rinde bildet, entsteht zugleich etwas Kohlensäure von zersetztem Alkohol, wodurch das Hydrat bis zu einem gewissen Grade durch kohlensaures Kali verunreinigt wird. Man kann dieses Verfahren auch vortheilhaft anwenden, um ein unreines oder zum Theil kohlensaures Aetzkali zu verbessern, welches man schon hat.

Das Vereinigungsstreben des Kali's zu dem Wasser, womit es das Hydrat bildet, ist so grofs, dass dieses Wasser nicht durch Hitze ausgetrieben werden kann. Das Hydrat schmilzt, ehe es glüht, und wenn es in glühenden Fluss gekommen ist, verdampft es in offenen Gefäfsen, und giebt weifse, alkalisch riechende Dämpfe. Das Wasser kann deshalb nicht anders abgeschieden werden, als durch Zusatz eines andern oxydirten Körpers, mit welchem sich das Kali verbindet, oder durch die Einwirkung eines brennbaren Körpers, welcher den Wasserstoff ausjagt, und statt dessen mit dem Sauerstoff und dem Kali in Verbindung tritt, in welchen beiden Fällen man also das Kali mit einem andern Oxyd verbunden erhält. In dem Kalihydrate enthalten Wasser und Kali gleichviel Sauerstoff.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kali	83,99 . . .	1
Wasser . .	16,01 . . .	1

Atomgewicht: 702,40 = $\dot{K}\dot{H}$.

Man kann jedoch das Hydrat in fester Form mit noch mehr Wasser verbunden erhalten, welches dann als Krystallwasser betrachtet werden kann. Man erhält diese Verbindung krystallisirt, wenn eine Auflösung von Kalihydrat bis zu einem hohen Grade von Concentration abgedampft, und dann lange in einem verschlossenen Gefäfse an einem kalten Orte stehen gelassen wird. Diese Krystalle bilden nach Walther spitze Rhomboëder, deren Kanten gewöhnlich durch Flächen ersetzt sind. Sie bestehen nach demselben Chemiker aus 51,1 Proc. Kali und 48,9 Proc. Wasser = $\dot{K}\dot{H}^5$ Bringt man sie in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, so verwittern sie, und von 2 Atomen $\dot{K}\dot{H}^5$ gehen 7 At. Wasser weg, so dass das Zurück-

bleibende aus $2 \dot{K} + 3 \dot{H}$ besteht und 21,5 Proc. Wasser enthält. Dieses krystallisirte Hydrat entwickelt beim Auflösen keine Wärme, sondern im Gegentheil wird die Temperatur dadurch erniedrigt. Mit Schnee erzeugt es starke Kälte. Aus der Luft saugt es Kohlensäure mit grofser Schnelligkeit ein, während dagegen das im glühenden Fluss gewesene und erstarrte sie sehr langsam aufnimmt, und beinahe gar nicht, wenn die Luft wasserfrei ist. Dieser Umstand verdient beachtet zu werden für die Fälle, wo man Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure aus Gasgemengen anwendet.

Sowohl das krystallisirte als das geschmolzene Kalihydrat ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefsen sehr schnell, selbst bei einer Temperatur von — 12°. Wenn das geglühte Hydrat in Wasser aufgelöst wird, so wird Wärme entwickelt, und wenn die Menge des Wassers gering ist, so steigt die Temperatur bis über den Kochpunkt des Wassers. In offenen Gefäfsen zerfliefst es zuerst und verwandelt sich dann in kohlensaures Kali; aber in schlecht verstopften Gefäfsen aufbewahrt, bedeckt es sich mit einer weifsen, weichen Kruste, welche aus feucht gewordenem kohlensauren Kali besteht.

Das Kalihydrat hat einen scharfen, brennenden Geschmack und zerstört die Haut der Zunge augenblicklich, wenn es nur einigermafsen concentrirt ist. Durch organische Substanzen verunreinigt, nimmt es einen starken und unangenehmen Geruch an, denselben, welchen die gewöhnliche Lauge besitzt. Es löst thierische Stoffe, wie Haare, Seide u. dergl., so wie fette Oele, auf, und verwandelt sich mit letzteren in weifse oder grüne Seife. Daher hat die concentrirte Lauge von ätzendem Kali den Namen S e i f e n s i e d e r l a u g e erhalten. Es löst ferner den Schwefel und verschiedene Schwefelmetalle auf. Von Säuren wird es, wie schon erwähnt, ohne Aufbrausen aufgelöst, weil es keine Kohlensäure mehr enthält. Es löst die Thonerde und im Schmelzen die Kieselsäure auf, mit welcher es Glas bildet. Man darf deshalb eine concentrirte Lauge nicht in Glasgefäfsen abdampfen, weil sie das Glas angreift und von der Kieselsäure desselben verunreinigt wird. Diese Eigenschaft geht so weit, dass, wenn man in Glasflaschen mit eingeschliffenem Pfropf Auflösungen von Kalihydrat in Wasser verwahrt, und etwas von der Auflösung zwischen den Pfropf und die matt geschliffene Fläche des Halses der Flasche kommt, das

Glas hier angegriffen wird, obgleich das Kalihydrat in der Flasche selbst, wo das Glas seine durch's Schmelzen glatte Oberfläche noch hat, keine Wirkung äufsert; es wird dabei zwischen dem Pfropf und der Flasche eine neue feste Verbindung gebildet, welche in ganz kurzer Zeit eine so grofse Festigkeit erlangt, dass der Pfropf nicht wieder herausgebracht werden kann, und dass der Hals der Flasche abgesprengt werden muss, wenn man die darin enthaltene Auflösung gebrauchen will. Da eine Auflösung von Kalihydrat in Wasser eins von denjenigen Reagentien ist, welche bei chemischen Untersuchungen nicht entbehrt werden können, so muss man dieselbe immer in Vorrath haben. Sie wird am besten auf die Art aufbewahrt, dass, nachdem die Lauge eingegossen ist, der Pfropf und der Hals der Flasche wohl abgetrocknet, und hierauf mit etwas Talg bestrichen werden, so dass sie dicht schliefsen. So oft man von der Lauge gebrauchen will, wird dieselbe mit einer Pipette, d. h. mit einer engen, in der Mitte zur Kugel ausgeblasenen Glasröhre, in welche man die Lauge einsaugt, aus der Flasche herausgenommen. Die Pipette wird dann mit der Vorsicht herausgezogen, dass nichts von der Lauge auf oder in die Mündung der Flasche komme. Wenn durch lange Aufbewahrung von Kalilauge eine Flasche angegriffen zu werden anfängt, so wird das Glas gewöhnlich voll von kleinen, kurzen Sprüngen. Wird dann die Lauge ausgegossen, so findet man die innere Fläche der Flasche matt geworden.

Es ist oft nützlich, den Gehalt von Kali in seinen Auflösungen zu wissen. Man hat daher über das specifische Gewicht dieser verschiedenen Lösungen besondere Tabellen angefertigt, von welchen folgende von Dalton der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint, wiewohl sie nicht ganz zuverlässig ist.

Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.	Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach Proc.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die Anwendung des Kali's in den Gewerben ist sehr ausgedehnt. In der Pharmacie wird ein mit geringerer Sorgfalt bereitetes, geschmolzenes Kalihydrat, unter dem Namen *Lapis causticus,* als Aetzmittel gebraucht, und man hat selbst verdünnte und mit schleimigen Substanzen versetzte Auflösungen von Kalihydrat als inneres Mittel gegen Stein und als Gegengift angewendet.

3) *Kaliumsuperoxyd* wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn Kalium in Sauerstoffgas auf einem Stück geschmolzenem Chlorkalium, oder auf einer Scheibe von Silber verbrannt wird. Man kann es nicht auf Platin verbrennen, weil dieses oxydirt, und nicht auf Glas, weil dieses dadurch zerlegt wird. Weniger rein wird nach Davy das Superoxyd erhalten, wenn Kalium mit geschmolzenem Salpeter behandelt wird, denn ein Ueberschuss von Kalium macht es kalihaltig, und ein Ueberschuss von Salpeter giebt einen Hinterhalt von salpetriger Säure. Das Kaliumsuperoxyd ist gelb; es schmilzt im Glühen, und erhält bei der Abkühlung eine schuppige, krystallinische Textur. Mit brennbaren Körpern gemischt und erhitzt, verpufft es mit gröfserer oder geringerer Heftigkeit. Vom Wasserstoffgas wird es nicht eher verändert, als bis sie zusammen erhitzt werden, dann wird das Gas ohne Feuererscheinung absorbirt und viel Wasser gebildet. Schweflige Säure und Stickoxydulgas, worin das Superoxyd erhitzt wird, werden in Schwefelsäure und in Salpetersäure verwandelt und sättigen das Alkali. Ammoniakgas wird unter denselben Umständen zersetzt; es bildet sich Wasser und Stickgas. Mit Wasser übergossen, treibt dieses den Sauerstoff aus dem Superoxyd aus; es entwickelt sich Sauerstoffgas, und im Wasser wird Kalihydrat aufgelöst. Das Superoxyd bildet sich oft, wenn das Kalihydrat in einem offenen Silbertiegel geschmolzen wird, wobei der Sauerstoff der atmosphärischen Luft das Wasser verjagt; daher kommt es, dass sich das Kalihydrat nach strengem Schmelzen öfters mit starkem Aufbrausen in Wasser auflöst; das entweichende Gas ist dann Sauerstoffgas. Mit einem fetten Oele übergossen, giebt das Superoxyd eine weifse, pflasterähnliche Masse. Das Kalium nimmt in diesem Superoxyd dreimal so viel Sauerstoff wie im Alkali auf. Es besteht aus:

	Proc.	Atome.
Kalium	62,02 . .	1
Sauerstoff . .	37,98 . .	3

Atomgewicht: 789,916 = $\ddot{K}$.

Stickstoffkalium und *Kaliumamid.* Wenn man eine Glasretorte über Quecksilber mit wasserfreiem Ammoniakgas füllt und dann durch das Quecksilber ein Stück Kalium mittelst eines Eisendrahts in dasselbe einführt, so dass es davon ab und in die Retortenkugel fällt, so wird das Gas langsam von dem Kalium absorbirt, wodurch sich dieses mit einem weifsen Ueberzug bedeckt. Ob dieser Ueberzug eine Verbindung von Kalium mit unverändertem Ammoniak ist, ist noch nicht untersucht. Erwärmt man dann die Stelle, wo das Kalium liegt, über der Flamme einer Spirituslampe, so geschieht die Absorption viel rascher, der Ueberzug schmilzt, wird gelb und fliefst an den Seiten des Kaliums ab, worauf dieses eine glänzende metallische Oberfläche erhält. Während dem dauert die Absorption des Gases fort, die Quantität der geschmolzenen Masse nimmt zu und dieselbe bekommt eine grüne Farbe. Das Kalium vermindert sich und es wird, wenn die Quantität des Gases dazu hinreicht, ganz und gar in diese grüne Masse verwandelt. Sie ist Kaliumamid.

Das Kaliumamid ist nach dem Erkalten dunkelolivengrün gefärbt und an dünnen Kanten mit hellbrauner Farbe durchscheinend. Es hat einen krystallinischen Bruch und ist ein Nichtleiter der Elektricität. Es sinkt in Sassafrasöl, welches 1,094 specif. Gewicht hat, zu Boden, schmilzt erst über +100°, entzündet sich in Sauerstoffgas und brennt mit Entwickelung von Stickgas und mit Zurücklassung von Kalihydrat. In der Luft zerfliefst es allmälig unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Kalihydrat. Dabei wird kein Sauerstoff aus der Luft absorbirt. Wasser zersetzt es unter Wärme-Entwickelung und dabei bilden sich Kalihydrat und Ammoniak. In wasserfreiem Petroleum kann es aufbewahrt werden.

Es besteht aus:

		Proc.	Aequiv.
Kalium		74,493 . .	1
Amid	4 H = 3,152 2 N = 22,355 . . .	25,507 . .	1

Atomgewicht 791,911 = K + NH^2.

Bei der Bildung desselben wird das Ammoniakgas zersetzt; von 1 Aequivalent Ammoniak, $= NH^3$, gehen 2 Atome Wasserstoff weg, welche in Gasform die Hälfte von dem Volumen des Ammoniakgases einnehmen, und NH^2 vereinigt sich mit dem Kalium. Dieser Körper $= NH^2$ ist derselbe, welchen wir beim Oxamid im Theil I. S. 637 unter dem Namen Amid erwähnt haben, und welcher dort mit Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigt war, der aber hier eine Verbindung mit einem einfachen Körper eingegangen ist. Kommt das Kaliumamid in Berührung mit Wasser, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten desselben, und der Wasserstoff, welcher sich von diesem abscheidet, wenn 1 Atom Kalium in Kali verwandelt wird, macht genau die Quantität aus, welche erfordert wird, um 1 Aequivalent Amid in 1 Aequiv. Ammoniak zn verwandeln.

Das Kaliumamid ist von Thénard und Gay-Lussac entdeckt worden, welche die elementare Zusammensetzung desselben richtig ausmittelten; aber da das Amid noch nicht bekannt war, so nannten sie es *Azoture ammoniacal de Potassium.*

Wird das Kaliumamid, ohne dass man es aus der Atmosphäre, in welcher es sich gebildet hat, herausnimmt, bis zum gelinden Glühen erhitzt, so zersetzt sich darin das Amid. Von 3 At. Kaliumamid entwickeln sich 2 Aequiv. Ammoniak, aber dem gröfsten Theil nach zersetzt in Stickgas und in Wasserstoffgas, und es bleibt eine Verbindung von 3 At. Kalium und 1 Aequiv. Stickstoff zurück, welche Stickstoffkalium ist.

Das Stickstoffkalium ist ein dunkelgrauer, fast schwarzer Körper. Erhitzt man es bis zu noch stärkerem Glühen, so fängt es an sich zu sublimiren, und da, wo es liegt, schwärzt sich das Glas. Auch wird die Stelle des Glases, an welche sich das Sublimat ansetzt, geschwärzt. Nach dem Erkalten ist das Stickstoffkalium spröde und leicht zu einem dunkelgrauen Pulver zu zerreiben. Es ist ganz undurchsichtig und leitet die Elektricität. In der Luft entzündet es sich leicht von selbst und brennt mit dunkelrother Flamme und mit Zurücklassung von Kali. Es lässt sich mit Schwefel und mit Phosphor, aber nicht mit Quecksilber vereinigen, es löst sich sehr rasch in Wasser ohne Entwickelung von Wasserstoffgas und dabei werden Kali und Ammoniak gebildet. Es besteht aus:

	Proc.	Atome.
Kalium	90,906 . . .	3
Stickstoff . . .	9,094 . . .	2

Atomgewicht 1946,79 = 3 K + N, oder K^3N. Diese 3 At. Kalium machen bei ihrer Oxydation auf Kosten von Wasser gerade so viel Wasserstoff frei, als erforderlich ist, um mit dem Stickstoff Ammoniak zu bilden. Das Stickstoffkalium wurde von Gay-Lussac und Thénard entdeckt, welche auch die Zusammensetzung desselben erforschten.

Schwefelkalium. Kalium verbindet sich sehr begierig mit dem Schwefel in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die Verbindung wurde ehemals im Allgemeinen *Hepar sulphuris* genannt, und man betrachtete sie als eine Verbindung von Kali mit Schwefel. Berthollet zeigte zuerst, dass die Auflösung von Schwefelkalium in Wasser schwefelsaures Kali enthalte, und glaubte, dass das geschmolzene, nach der damaligen Ansicht geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zersetzt werde, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydire, wobei der Wasserstoff, mit einem andern Antheil Schwefel, Schwefelwasserstoff bilde. Die Auflösung von Schwefelkali sollte folglich ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali sein, d. h. mit einer Kaliverbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde nachher allgemein angenommen, bis Vauquelin im Jahre 1817 die Vermuthung äufserte, dass bei der Bildung von Hepar der Schwefel einen Theil des Kali's reducire, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das hergestellte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbinde. Vauquelin stellte darüber interessante Versuche an, die aber nichts entschieden. Die Frage ist aber nachher für Vauquelin's Ansicht entschieden worden.

Erhitzt man Kalium mit Schwefel, so entsteht im Augenblick der Vereinigung eine lebhafte Feuererscheinung. Die Anzahl der Verbindungsstufen zwischen beiden Körpern ist sehr grofs; man kennt deren nicht weniger als sieben, wovon jedoch zwei nur Verbindungen zweier anderer Schwefelungsstufen unter sich zu sein scheinen.

Einfach-Schwefelkalium wird erhalten, entweder wenn schwefelsaures Kali in verschlossenen Gefäfsen mit Kohle re-

ducirt wird, oder wenn dasselbe Salz in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen lässt, gelinde geglüht wird. Es bildet sich bei der letzteren Operation Wasser, das Salz wird erst roth, und zerfliefst dann zu einer schwärzlichen, undurchsichtigen Masse. Wenn kein Wasser mehr entsteht, so ist sowohl die Säure, als das Alkali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkelzinnoberrothe Farbe, und ist krystallinisch im Bruche. Es ist nicht sehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt sich aber bald mit einer Rinde von schwefelsaurem Kali, und hört auf zu brennen. Hat man aber schwefelsaures Kali mit viel mehr Kohle, als zur Reduction zu Schwefelkalium erforderlich ist, sehr genau vermischt, und die Masse bis zum starken Glühen in einer Retorte erhitzt, so hat das auf diese Weise erhaltene Schwefelkalium die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu entzünden, weshalb man es in diesem Zustande Pyrophor genannt hat. Nach Gay-Lussac giebt ein Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Kali mit 1 Th. Kienruss einen Pyrophor, von dem sich das kleinste Stäubchen mit Funkensprühen an der Luft entzündet. Diese grofse Entzündlichkeit beruht auf dem aufserordentlichen Grade von Zertheilung, in dem sich das Schwefelkalium befindet, welches durch Zwischenlagerung der fein vertheilten Kohle zwischen seine kleinsten Theilchen zusammenzuschmelzen verhindert wurde. Bei Abhandlung des Eisens, welches in dem höchsten Grade mechanischer Zertheilung ebenfalls selbstentzündlich sein kann, werde ich Gelegenheit haben, zu zeigen, wie grofs der Unterschied in der Entzündlichkeit brennbarer Körper sein kann, je nachdem sie sich in einem hohen Grade mechanischer Zertheilung oder in zusammengeschmolzenem Zustande befinden.

In der Luft zieht das Einfach-Schwefelkalium Feuchtigkeit an und zerfliefst zu einer gelben Flüssigkeit. In Wasser ist es, ohne dasselbe zu färben, leicht auflöslich.

Auf nassem Wege wird Einfach-Schwefelkalium folgendermafsen erhalten: man theilt eine Auflösung von Kalihydrat in zwei gleiche Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas, dessen Ueberschuss man nachher durch Kochen der Flüssigkeit in einer Retorte,

durch welche man während dessen Wasserstoffgas leitet, austreibt. Diese Flüssigkeit vermischt man alsdann mit der andern Hälfte des kaustischen Kali's. Durch das Schwefelwasserstoffgas wird das kaustische Kali anfangs in Schwefelkalium, und später, nach der Absorption von noch einmal so viel Gas, in Kalium-Sulfhydrat verwandelt. Bei Zusatz der zweiten Hälfte des aufgelösten Kali's wird dieses durch den Schwefelwasserstoff ebenfalls in Einfach-Schwefelkalium verwandelt, ohne dass weder vom erstern, noch vom Kali etwas unverändert übrig bleibt. Durch fortgesetztes Abdampfen der Auflösung im Wasserstoffgas erhält man zuletzt eine dicke, farblose, nicht krystallisirbare Flüssigkeit. Alkohol, in geringer Menge zugesetzt, scheidet daraus das Schwefelkalium in Gestalt eines dicken, ölartigen Liquidums aus, welches sich in einer gröfsern Menge von Alkohol auflöst. Hatte man die Luft nicht vollkommen abgehalten, so bleibt dabei ein wenig unterschwefligsaures Kali ungelöst. Das auf diese Weise dargestellte Schwefelkalium besitzt einen stark alkalischen und dabei hepatischen Geschmack; es zerstört aber nicht die Oberhaut der Zunge. Geröthetes Lackmuspapier wird davon gebläuet.

Von den Säuren wird das Einfach-Schwefelkalium, sowohl in fester als flüssiger Form, zersetzt und entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas ohne Abscheidung von Schwefel. Das Kalium oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und der dabei frei werdende Wasserstoff sättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man auf trockenem Wege das Schwefelkalium selten in so vollkommener Reinheit, dass nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeschieden würden, weil bei seiner Bereitung ein Theil des Kali's sich mit dem Glase verbindet, wodurch der Schwefel der entsprechenden Säure sich auf einen andern Theil des Schwefelkaliums wirft und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt. — Die Auflösung des auf trockenem Wege bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelsäure, und es giebt bei der Bereitung so viel Wasser, als dem Sauerstoff der Säure und des Kali's entspricht, woraus hervorgeht, dass es kein geschwefeltes Kali ist, und dass die, bei der gewöhnlichen Bereitung der Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht

werden kann. Diese Schwefelungsstufe verbindet sich mit Wasserstoffsulfid, Kohlensulfid und dem gröfsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle, Verbindungen, von denen unter den Schwefelsalzen des Kaliums die Rede sein wird. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium . . .	70,89 . . .	1
Schwefel . . .	29,11 . . .	1

Atomgewicht: 691,081 = KS oder $\acute{K}$.

Zweifach-Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes Kalium-Sulfhydrat (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis dass die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im luftleeren Raume zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht und ist nach dem Gestehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff des Wasserstoffsulfids sich auf Kosten der Luft oxydirt. Man nimmt eine alkoholische Auflösung, weil sie sich trübt, wenn der Schwefel sich zu säuern anfängt, was man in der wässerigen nicht bemerken kann. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus zweifach oder saures schwefelsaures Kali. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium . . .	54,91 . . .	1
Schwefel . . .	45,09 . . .	2

Atomgewicht: 892,25 = KS^2 oder $\acute{\acute{K}}$.

Dreifach-Schwefelkalium wird in reinem Zustande erhalten, indem man so lange den Dampf von Schwefelkohlenstoff über glühendes kohlensaures Kali leitet, als sich noch ein, durch Abkühlung nicht condensirbares Gas entwickelt. Leichter, aber mit schwefelsaurem Kali vermischt, erhält man es, wenn 100 Th. gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäfse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles durch das Entweichen des kohlensauren Gases verursachte Kochen aufgehört hat und die Masse nun

ruhig fliefst. Dabei verbindet sich $^1/_{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $^3/_4$ des angewandten Kali's zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $^1/_4$ des Kali's zu sättigen. Daher werden immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trockenem Wege hervorgebracht wird, $^3/_4$ des angewandten Alkali's in Schwefelmetall verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Sie ist in Wasser, so wie auch in Alkohol löslich, welcher letztere das schwefelsaure Kali ungelöst lässt. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so dass sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen lässt. Erhitzt man das Gemisch von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weifsglühen, so geräth es wiederum in's Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, dass gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und würde man den Versuch in metallenen Gefäfsen anstellen, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel als im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional, d. h. es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium . . .	44,80 . . .	1
Schwefel . . .	55,20 . . .	3

Atomgewicht: 1093,41 = KS^3 oder $\overset{'''}{K}$.

Vierfach-Schwefelkalium. Es entsteht, wenn man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali leitet so lange, bis kein kohlensaures Gas mehr gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmilzt, und, nach Verjagung

des Ueberschusses des letztern, Schwefelwasserstoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis alles damit vermischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalium gleicht im Aeufseren der gewöhnlichen Schwefelleber, und enthält 4mal so viel Schwefel wie das erste, d. h. es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium	37,84	1
Schwefel	62,16	4

Atomgewicht: 1294,58 $= KS^4$ oder $\overset{''''}{K}$.

Fünffach-Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Theilen Schwefel zusammenschmilzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlensauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt, überzusteigen. War das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich zugleich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlensauren Gase. Setzt man Schwefel in Ueberschuss zu, so wird dieser nach beendigter Vereinigung davon abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt die gewöhnliche Schwefelleber, *Hepar sulphuris,* dar. 100 Theile reines kohlensaures Kali geben $162\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile schwefelsaures Kali und 131 Theile Schwefelkalium im Maximum sind. Will man dieses Schwefelkalium frei von Schwefelsäure bekommen, so braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff erhaltenen, Schwefelungsstufen noch einmal mit überschüssigem Schwefel in Destillirgefäfsen zu schmelzen, bis dass der Ueberschuss von Schwefel fort ist. — Durch Schmelzung lässt sich dieses Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zusammenschmilzt und nachher ruhig stehen lässt, so scheiden sie sich, und der Schwefel sammelt sich oben in einer scharf abgesonderten Schicht an. Dieses Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, die zu seinem älteren Namen Veranlassung gab. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und riecht dabei schwach nach Schwefelwas-

serstoff, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen löslich; durch Concentration der Lösung im luftleeren Raume kann es nicht zum Krystallisiren gebracht werden; eben so löst es sich in Alkohol, wobei aber sein Gehalt an schwefelsaurem Kali ungelöst bleibt. In nicht vollkommen verstopften Gläsern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weifs gefärbt, indem es durch Oxydation, wie ich unten zeigen werde, verändert wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoff, und scheiden einen weifsen Schwefel (*Sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflösung von diesem Schwefelkalium in eine nicht allzu sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure nach und nach gegossen, so scheidet sich das ölähnliche Wasserstoffsupersulfuret, dessen ich schon Th. I., S. 853 gedacht habe, ab. Alle Metalle, welche man mit diesem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm seinen Ueberschuss von Schwefel, werden geschwefelt und verbinden sich mit dem ersten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzneimittel angewandt. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalium . . .	32,75 . . .	1
Schwefel . . .	67,25 . . .	5

Atomgewicht: 1495,74 = KS^5 oder $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$.

Aufser diesen 5 Schwefelungsstufen lassen sich noch zwei andere hervorbringen. Die eine liegt zwischen dem Dreifach- und dem Vierfach-Schwefelkalium. Sie entsteht, wenn man über glühendes schwefelsaures Kali so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, als noch durch die gegenseitige Einwirkung des Gases und des Salzes Wasser gebildet wird. Nach dem Erkalten ist dieses Schwefelkalium durchsichtig und von schöner weinrother Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel wie das erste. Bei seiner Bildung wird stets mit dem Wasser zugleich Schwefel abgeschieden, was nach beendigter Zersetzung des Salzes aufhört. Offenbar ist daher diese Verbindung eine bestimmte, weil sich sonst wohl aller Schwefel des zersetzten Gases mit dem Kalium verbinden würde. Ich lasse es aber unentschieden, ob dieses Schwefelkalium eine eigenthümliche Schwefelungsstufe sei, oder eine Verbindung von zwei anderen, z. B. der zweiten und der fünften, in

einem solchen Verhältnisse, dass beide gleich viel Kalium enthalten, also $KS^2 + KS^3$, wie wir auch bei anderen Metallen Verbindungsverhältnisse werden kennen lernen.

Die andere Schwefelungsstufe liegt zwischen dem Vierfach- und dem Fünffach-Schwefelkalium, und scheint aus diesen beiden in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dass sie beide dieselbe Menge Kalium enthalten, nämlich $KS^4 + KS^5$. Sie wird gebildet, wenn man ein Gemenge von Vierfach-Schwefelkalium mit Schwefel in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas glüht, so lange, als noch Schwefel abdestillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal so viel Schwefel als das erste.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen sich der Schwefel wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche in der letztern Reihe 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unentschieden.

Wenn das Schwefelkalium in Wasser aufgelöst wird, so kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, und der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und bleibt als Schwefelwasserstoff in Verbindung mit dem Kali. Ich habe schon bei den Wasserstoffsäuren angeführt, dass die Erfahrung nicht entscheidet, welche von diesen beiden Ansichten die wahre ist. Wir haben aber der erstern, nach welcher die Wasserstoffsäuren durch Basen zersetzt werden und folglich das Schwefelkalium sich unzersetzt in Wasser auflöst, den Vorzug gegeben, und dieser Vorzug scheint bestimmt hier deutlicher als bei irgend einer andern wasserstoffsauren Verbindung; denn im entgegengesetzten Falle müssten wir wohl annehmen, dass es eben so viele Schwefelwasserstoffsäuren gebe, als das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalium eine in Wasser auflösliche Verbindung darstellt, würde dabei auch eigene Wasserstoffsäuren bilden, die aus einem elektronegativen Metalle, Schwefel und Wasserstoff zusammengesetzt wären. Alle dergleichen Erklärungen, deren Richtigkeit noch nicht erwiesen ist, vermeiden wir, wenn wir die Auflöslichkeit der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums in Wasser ohne alle Veränderung annehmen; und diese Auflöslichkeit in einer oxydirten Flüssigkeit hat gar nichts gegen sich, da wir aus

dem Vorhergehenden wissen, dass das Schwefelkalium sowohl mit schwefelsaurem als mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden kann. Ja, wir finden bei den Löthrohrversuchen, dass sehr kleine Mengen von Schwefelkalium oder von Schwefelnatrium, mit gewöhnlichem Glase zusammengeschmolzen werden können und dem Glase ihre Farbe ertheilen.

Schwefelkalium kann ferner sowohl durch Schmelzen als durch Kochen des Kalihydrats mit Schwefel hervorgebracht werden. Im ersten Fall, wenn man krystallisirtes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel schmilzt, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, wird der Schwefel mit Gasentbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weifsen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuss von Kali gröfser oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, dass hier das erste Schwefelkalium gebildet worden ist, und dass der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser, zersetzt hat; denn wäre hier ein Kalium-Sulfhydrat entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farblos. Das auf der Oberfläche des geschmolzenen Gemisches schwimmende Salz ist unterschwefligsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, dass bei der Bildung von Schwefelkalium nie ein schwefligsaures Salz entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer kaustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb und enthält nun ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kali mit Schwefelkalium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali nicht das erste Schwefelkalium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe; aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man das höchste Schwefelkalium; $^2/_3$ des Kali's sind in Schwefelkalium verwandelt, und $^1/_3$ davon hat sich mit einer Menge unterschwefliger Säure verbunden, die 2mal so viel Sauerstoff

enthält, als das Kali. Wird eine kochende, concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäfs ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluss der Luft, die einen Theil des Schwefelkaliums in unterschwefligsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäfse, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung, beim Ausschluss der Luft, zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu sein.

Das höchste Schwefelkalium ist, wie schon erwähnt wurde, im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höheren Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung, mit Wasser gemischt, trübt sich und lässt Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefligsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Das Einfach- und Zweifach-Schwefelkalium sind die einzigen, welche sich dabei nicht trüben, alle übrigen lassen den überschüssigen Schwefel fallen, und bilden, so wie selbst das Zweifach-Schwefelkalium, ein unterschwefligsaures Salz, in welchem die Säure doppelt so viel Sauerstoff wie die Basis enthält. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so krystallisirt dasselbe allmälig in farblosen Krystallen heraus. Der Schwefel, welchen die Flüssigkeit mehr enthält, als zur Bildung des unterschwefligsauren Salzes erforderlich ist, schlägt sich nach und nach pulverförmig nieder. Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol, in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefligsaures Kali in farblosen Krystallen ab, bis dass endlich der Alkohol mit dem abgeschiedenen Schwefel so gesättigt ist, dass er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so

bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgeschieden zu werden.

Phosphorkalium. Kalium, mit Phosphor in Stickgas, Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume erhitzt, verbindet sich damit unter Feuererscheinung. In Phosphorwasserstoffgas erhitzt, entzündet sich das Kalium und brennt, verbindet sich dabei mit dem Phosphor und hinterlässt reines Wasserstoffgas. Die Verbindung ist mit Ueberschuss an Phosphor dunkel chocoladebraun und ohne Metallglanz. Schon im I. Th. p. 209 wurde eine Bereitungsart des Phosphorkaliums angeführt, die darin besteht, dass man beide Körper unter Steinöl zusammenschmilzt; im Augenblicke der Vereinigung geräth das Steinöl in heftiges Kochen in Folge der freiwerdenden Wärme, und das entstandene Phosphorkalium bildet eine dunkelgelbe, aufgequollene Masse, die sich nicht vollständig von dem in ihre Zwischenräume eingesogenen Oel befreien lässt, wiewohl der gröfste Theil allerdings durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt wird. Erhitzt man, nach H. Rose, das Phosphorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas, bis aller überschüssige Phosphor ausgetrieben ist, so krystallisirt es beim Erkalten. Im Augenblicke der Krystallisation kocht es auf, als ob sich ein Gas daraus entwickelte, welche Erscheinung beim jedesmaligen Schmelzen und Erstarren von Neuem eintritt. Nach dem völligen Erkalten besitzt die Masse Metallglanz und die Farbe des japanischen Kupfers. Je nach den verschiedenen Verhältnissen der Bestandtheile entzündet es sich entweder sogleich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder erst beim Erwärmen, und verbrennt zu phosphorsaurem Salz. In Wasser oxydirt es sich, bisweilen mit Explosion, und entwickelt ein sich nicht von selbst entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Die Auflösung enthält unterphosphorigsaures Kali ohne Spur von phosphorsaurem. Man hat noch nicht die verschiedenen Verhältnisse, in welchen sich Kalium mit Phosphor verbinden kann, so wie die unterscheidenden Charaktere der verschiedenen Verbindungsgrade, untersucht. Wird Kalium bei einer höheren Temperatur mit verglaster Phosphorsäure behandelt, so erhält man nach Gay-Lussac und Thénard eine rothe Masse, welche eine von diesen Verbindungen zu enthalten scheint. Dagegen kann kein Phosphorkalium erhalten werden, wenn Phosphor mit Kalihydrat behandelt wird, weil sich da-

bei Phosphorwasserstoffgas entwickelt und unterphosphorigsaures Kali bildet.

Kohlenkalium. Ich habe erwähnt, dass bei der Destillation des auf Brunner's Art bereiteten Kaliums ein schwarzer kohliger Körper in der Retorte zurückbleibe. Dieser ist wahrscheinlich Kohlenstoffkalium im Maximum von Kohlenstoff-Gehalt. In Wasser geworfen, wird er mit Aufbrausen zersetzt, und wird er blofs schwach befeuchtet, so entzündet er sich und brennt. Uebergiefst man ihn in der Retorte, bevor er herausgenommen wird, mit Steinöl, so kann man ihn vor dem Einfluss der Luft und ihrer Feuchtigkeit schützen. Wird er dann in Wasser geworfen, so sinkt er darin unter, entwickelt Kohlenwasserstoffgas, und wird dadurch mechanisch emporgehoben. Die Flüssigkeit sättigt sich theils mit kohlensaurem, theils mit mit anderen kohlenstoffhaltigen Materien verbundenem Alkali; und es bleibt Kohle unaufgelöst. Der schwarze, nicht metallische Theil, welcher bei Darstellung des Kaliums nach Brunner's Methode mit übergeht und dazu beiträgt, das Ableitungsrohr zu verstopfen, scheint ebenfalls ein ähnliches Kohlenstoffkalium zu enthalten. Diese Masse sinkt in Wasser unter, zersetzt dasselbe mit Heftigkeit und entzündet sich, wenn sie durch das sich entwickelnde Gas auf die Oberfläche des Wassers gehoben wird. Die hierdurch entstehende Auflösung ist dunkelgelb, undurchsichtig und hinterlässt Kohle. Das nach Brunner's Methode erhaltene metallische Kalium giebt, wenn es sich auf Kosten des Wassers ohne Zutritt von Luft oxydirt, kein kohlensaures Kali, und das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas ist rein und frei von allem Kohlenstoffgehalt. Die mit dem Kalium verbundene Kohle, welche bei der Destillation zurückbleibt, geht folglich bei der Auflösung eine Verbindung anderer Art ein.

Borkalium. Ob dieses existire oder nicht, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Wenn man Borsäure mit Kalium reducirt, so erhält man eine braune Masse, welche in Berührung mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt; wahrscheinlich rührt dieses von einem Antheile Kalium her, welchen der Bor zurückgehalten hat.

Kieselkalium wird ebenfalls bei der Reduction der Kieselsäure erhalten. Es ist eine braune, zusammengesinterte, nicht metallische Masse, welche das Wasser mit Wasserstoffgas-

Entwickelung und mit Hinterlassung von Kiesel zersetzt. Enthält die Verbindung einen Ueberschuss an Kalium, so löst sich sowohl Kalium als Kiesel auf Kosten des Wassers zu kieselsaurem Kali auf.

Legirungen von Kalium mit anderen Metallen. Sie können am leichtesten erhalten werden, wenn saures weinsaures Kali mit den fein vertheilten Metallen genau gemischt und in einem unvollkommen verkitteten Tiegel, eine oder einige Stunden lang, einer strengen Hitze ausgesetzt wird. Je mehr das Metall geneigt ist, eine Säure zu bilden, um so besser gelingt der Versuch, und die Verbindung ist feuerbeständiger als ein jedes der Metalle für sich. Diese Operation gelingt am besten mit Antimon, nächst diesem mit Zinn, Wismuth und Blei. Tellursaures Kali, mit Kohle allein behandelt, giebt Tellurkalium. Die meisten Metalle können mit Kalium direct zusammengeschmolzen werden, und diese Legirungen von Kalium und Metallen werden in Wasser zersetzt, das Kalium wird in Kali verwandelt, und das Metall bleibt schwammig zurück. Mit *Quecksilber* giebt Kalium ein krystallisirendes Amalgam, welches $1\frac{1}{2}$ Procent Kalium enthält. Wird 1 Th. Kalium mit 2 Theilen Quecksilber dem Volumen nach, d. i. 1 Theil mit 44 Theilen dem Gewichte nach, vermischt; so geschieht die Verbindung mit starker Entwickelung von Hitze, daher ist diese Verbindung schwierig zu bereiten. Am besten ist es, sie unter Petroleum zusammenzuschmelzen, indem man das Kalium in sehr kleinen Portionen nach einander zusetzt. Versucht man, sie in einem Rohre zusammenzuschmelzen, so entwickelt sich durch die Vereinigung so viel Wärme, dass die Masse mit einem Knall herausgeworfen wird. Das kalt gewordene Amalgam ist hart und hat das Ansehen von Silber. Wenn die Menge des Quecksilbers mehr als 100 Theile gegen 1 Theil Kalium beträgt, so ist das Amalgam flüssig; aber es kann durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt werden. Die Quecksilberverbindung bekleidet sich in trockener Luft mit einer graubraunen, geborstenen Rinde, welche aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul besteht. Wird sie mit Wasser angefeuchtet, so wird dieses mit Heftigkeit zersetzt; es bildet sich Kali und rothes Quecksilberoxyd, wenn das Amalgam viel Kalium enthielt, sonst giebt es nur Quecksilberoxydul. Wenn ein Amalgam von Kalium in Wasser geworfen wird, so bildet sich Kali mit

Entwickelung von Wasserstoffgas, und das Quecksilber bleibt rein zurück. Das Amalgam von Kalium löst andere Metalle auf, und amalgamirt sogar die Oberfläche von Eisen und Platin, welche sonst vom Quecksilber wenig oder gar nicht angegriffen werden. Die übrigen Verbindungen werde ich, so viele deren bekannt sind, bei den einzelnen Metallen anführen.

2. Natrium (*Sodium*).

Das Natrium kommt in der Natur meist als Chlornatrium vor, welches im gewöhnlichen Leben Kochsalz genannt wird, in grofser Menge im Meerwasser enthalten ist, und auf dem festen Lande hier und da Lager bildet, aus welchen es, unter dem Namen Steinsalz, gebrochen wird. Es ist aufserdem in sehr vielen Mineralien enthalten und begleitet immer das Kali in kleinen Quantitäten in allen den Mineralien, worin dasselbe vorkommt, gleichwie auch das Natron stets von kleinen Portionen Kali begleitet wird. Es kommt aufserdem in der Asche des gröfseren Theils der Pflanzen vor, welche am Meeresstrande wachsen, so wie in der Asche der Meeres-Vegetation.

Die Methoden, durch welche Natrium aus Natronhydrat dargestellt wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kalihydrat vollkommen gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersetzung im Flintenlauf erhalten, weil es weniger flüchtig ist; nach dieser Methode wird es gleich vollkommen rein erhalten, und Thénard hat gefunden, dass, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit wenigen Antheilen Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht. Man zieht das Kalium dadurch aus, dass das Metall in einem offenen Gefäfse mit rectificirtem Terpenthinöl oder Steinöl übergossen wird, welches das Kalium in wenigen Tagen auflöst, und das Natrium in geschmeidigem Zustande allein zurücklässt. Es wird nach der Brunner'schen Methode leichter als Kalium erhalten, und es braucht zu seiner Reduction und Verflüchtigung keine so hohe Temperatur, wie dieses. Es ist nicht nöthig, dass man dazu tartrylsaures Natron anwendet, sondern nur kohlensaures Natron, welches in der kleinsten nöthigen Quantität siedenden Wassers aufgelöst wird, welche Lösung man mit ⅓ ihres Gewichts fein geriebenen und abgesiebten Kohlenpulvers mischt, damit unter öfterem

starken Umrühren eintrocknet und zuletzt in einem bedeckten Gefäfse glüht. Die Masse wird dann mit $1/8$ ihres Gewichts Kohle in kleinen haselnussgrofsen Stücken gemengt und in das Reductionsgefäfs gebracht. Der Vorgang bei der Reduction ist derselbe, wie bei dem Kalium.

Das Natrium ist weifs und dem Silber ähnlich. Lässt man ein Stück Natrium in Terpenthinöl liegen, so wird es davon langsam auf der Oberfläche angegriffen, wodurch es sich mit krystallinischen Zeichnungen überzieht, gleich denen, welche auf Zinn nach der raschen Einwirkung einer Säure entstehen. Sie weisen aus, dass das Natrium krystallinisch erstarrt. Es ist weicher und geschmeidiger, als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es lässt sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit sogar beim Gefrierpunkt. Davy fand sein eigenthümliches Gewicht = 0,9348. Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15°, zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50°, und ist bei + 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht bei der Hitze verflüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist.

Es wird in der Luft durch deren Feuchtigkeit langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt; aber das Metall entzündet sich erst, wenn es dem Glühen nahe kommt. Während der Verbrennung wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden; doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht bis zur Entzündung. Wirft man Natrium auf Wasser, welches bis zu + 65° erwärmt worden ist, so entzündet es sich, aber nicht, wenn die Temperatur des Wassers nur + 50° ist. Legt man es auf feuchtes Holz, auf feuchte Kohle oder selbst auf eine dicke Gummilösung, so entzündet es sich ebenfalls. Schlägt man mit einem Brett auf Natrium, welches sich auf der Oberfläche von Wasser oxydirt, so entsteht eine sehr gewaltsame Explosion, welche leicht das Gefäfs zerschlägt, wenn dasselbe von Glas oder Porzellan ist. Diese Explosion ist von derselben Art, als wenn man eine glühende Kohle auf eine nasse Stelle legt und einen Hammerschlag darauf giebt, wodurch eine augenblickliche Zersetzung des Wassers stattfindet, die

mit einem starken Knall Theile von der brennenden Kohle umherwirft. Auch Kalium explodirt auf dieselbe Weise. Natrium hat zum Sauerstoff weniger Verwandtschaft als Kalium, aber es zersetzt die meisten anderen oxydirten Körper.

Das Atom des Natriums wiegt 290,897 und wird durch Na vorgestellt.

Das Natrium hat, gleich dem Kalium, drei Oxydationsstufen:

1) *Das Suboxyd* wird auf dieselbe Weise wie das vom Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es blofs halb so viel Sauerstoff, als das Alkali.

2) *Das Alkali Natron* kommt in der Natur sparsamer als das Kali vor, theils mit Kieselsäure vereinigt in Mineralien, und theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen. Wenn man das Kali am meisten in den Pflanzen antrifft, so findet man dagegen das Natron mehr im thierischen Organismus. Es wurde früherhin, wie schon erwähnt, auch Mineralalkali genannt; die französischen und englischen Chemiker nennen es Soda, welche Benennung von den Deutschen und Schweden aber nur für die im Handel vorkommende rohe Soda gebraucht wird.

Das Natron kann im wasserfreien Zustande und als Hydrat erhalten werden.

Wasserfreies Natron wird auf dieselbe Art, wie wasserfreies Kali erhalten, welchem es auch in seinen äufseren Charakteren gleicht, es ist aber schwerer schmelzbar und weniger flüchtig. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Natrium	74,42	1
Sauerstoff	25,58	1

Atomgewicht: 390,897 = NaO = $\dot{N}a$.

Natronhydrat. Bei Beschreibung desselben werde ich, wie beim Kalihydrat, mit dem Materiale anfangen, woraus es gewonnen zu werden pflegt. Die älteste Gewinnungsweise ist die aus gewissen Pflanzen, die man zu diesem Behufe an dem Meeres-Strande anpflanzt. Die meisten davon gehören zu den Geschlechtern Salicornia und Salsola, und hauptsächlich wird die Salsola Soda und Salsola Kali dazu benutzt. In diesen Pflanzen ist das Natron mit einer Pflanzensäure verbunden,

und es wird wahrscheinlich zufolge des Vegetations-Processes von dem Chlor in dem Kochsalze des Meerwassers abgeschieden. Man erhält es auch aus mehreren Arten von Algen, in welchen es jedoch mit mehreren fremden Stoffen verunreinigt ist.

Die Asche dieser Seepflanzen, die beim Verbrennen zu grofsen Stücken zusammenbackt, wird unter dem Namen Soda aus dem südlichen Europa und von den afrikanischen Küsten am Mittelmeere zu uns gebracht. Sie enthält, aufser kohlensaurem Natron, einen Antheil Schwefelnatrium, schwefelsaures Natron, Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Kali und eine unlösliche erdige Asche. Die Asche, welche man aus den Algen gewinnt und die meist in Frankreich und Holland bereitet wird, kommt unter dem Namen Varec oder Kelp in den Handel. Sie enthält weniger Natron als die Soda, und ist nicht nur mit den eben angegebenen Unreinigkeiten in grofser Menge gemengt, sondern enthält auch noch Jodnatrium. Das Natron wird aus beiden durch dasselbe Reinigungs-Verfahren, wie das Kali aus der Pottasche, erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Lauge, wenn in der gewöhnlichen Luftwärme nichts mehr daraus anschiefst, in der Kälte von 0° oder einige Grade darunter, grofse regelmäfsige Krystalle von kohlensaurem Natron absetzt. Die zurückbleibende, nicht krystallisirende Flüssigkeit wird dann von Neuem abgedunstet, wo die Salze beim Abkühlen abermals anschiefsen, und dann, wenn sie wieder erkältet wird, noch mehr Natronsalz krystallisirt. Dieses wird so oft wiederholt, als noch Natronsalz anschiefst. Dieses krystallisirte kohlensaure Natron ist reiner als das auf gleiche Weise gereinigte Kali; es muss indessen noch mehrere Male aufgelöst und durch Abdunsten wieder zum Krystallisiren gebracht werden, um es recht rein zu erhalten. Andere Gewinnungsarten dieses Salzes sollen in der Halurgie angegeben werden. Es wird auf dieselbe Weise, wie das Kali, mit Kalk ätzend gemacht; es erfordert aber 1 Th. über Feuer getrocknetes Salz 2 Theile Kalkerde.

Man erhält es auch, wenn man schwefelsaures Natron (Glaubersalz) durch reines Aetzkali zerlegt. 1000 Th. Glaubersalz in klaren Krystallen erfordern zu ihrer völligen Zerlegung 254 Th. geschmolzenes Aetzkali. Dabei vereinigt sich das Kali mit der Schwefelsäure zu einem weniger leichtlös-

lichen Salze, welches nach hinreichender Abdampfung ohne Schwierigkeit krystallisirt. Das ätzende Natron, aus dessen Auflösung kein schwefelsaures Kali mehr anschiefst, enthält noch einen geringen Antheil davon, und wird davon gereinigt, wenn man es bis zur Honigdicke abdampft und dann in Alkohol auflöst, welcher das Kalisalz ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Auflösung wird mit wenig Wasser gemengt, der Alkohol abgedampft, und die Masse dann in einem Gefäfse von Silber oder polirtem Eisen bis zur Trockenheit eingekocht. Man thut wohl, bei dieser Operation einen geringen Ueberschuss von schwefelsaurem Natron anzuwenden, weil das Aetznatron sonst leicht von einem Antheile ätzenden Kali's begleitet wird.

Das Natronhydrat ist dem Kalihydrat sehr ähnlich, und kann nicht durch blofses Erhitzen vom Wasser befreit werden. In sehr hoher Temperatur schmilzt es, raucht und verflüchtigt sich. In Wasser und in Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich. Aus seiner concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es bei starker Kälte in 4seitigen Tafeln, die bei Erhöhung der Temperatur wieder schmelzen. Ihr Wassergehalt ist nicht untersucht. Das geschmolzene Hydrat besteht aus 1 Atom Natron und 1 Atom Wasser, $\dot{Na}\dot{H}$ und enthält $22\frac{1}{3}$ Procent Wasser. Der Luft ausgesetzt, wird es anfangs feucht, nach einigen Tagen aber wieder trocken. Mit dem Kali geschieht dies erst nach einigen Monaten. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt darin, dass das Natron mit Kohlensäure ein trockenes verwitterndes Salz giebt, das Kali hingegen unter gleichen Verhältnissen zerfliefst.

Da es von grofsem Nutzen ist, den Gehalt einer Natronauflösung an wasserfreiem Natron ohne Einkochen bestimmen zu können, so rücke ich hier Dalton's Tabelle ein:

Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.	Spec. Gewicht der Lösung.	Natrongehalt in Procent.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3) *Das Superoxyd* erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpetersaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grüngelbe Farbe, und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumsuperoxyd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Das Natriumsuperoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Natrium	65,98	2
Sauerstoff	34,02	3

Atomgewicht: 881,794 = $Na^2O^3 = \dddot{Na}$.

Wasserstoffnatrium ist noch unbekannt.

Stickstoffnatrium und *Natriumamid* werden vollkommen auf dieselbe Weise erhalten, wie die entsprechenden Kaliumverbindungen, denen sie auch so ähnlich sind, dass hier keine besondere Beschreibung derselben erforderlich wird.

Das Natriumamid besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Natrium	65,432 . . .	1
Amid . . $\left\{ \begin{array}{l} 2N = 29,360 \\ 4H = \ \ 4,208 \end{array} \right\}$	= 34,568 . . .	1

Atomgewicht: 592,892 = $Na + NH^2$.

Das Stickstoffnatrium besteht aus:

	Procente.	Atome.
Natrium	86,833	3
Stickstoff	13,117	2

Atomgewicht: 1349,727 = Na^3N.

Schwefelnatrium existirt in eben so vielen Verbindungsgraden, wie Schwefelkalium, aber es ist weniger speciell wie dieses untersucht.

Auf trockenem Wege wird es am wenigsten kostspielig erhalten, wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit Kohlenpulver glüht, aber es ist dann mit Kohle gemengt. Es bildet sich auch, wenn man schwefelsaures Natron in einem Strom von Wasserstoffgas glüht, so lange als sich dabei noch Wasser bildet, aber es wird dann verunreinigt durch Bestandtheile des Gefäſses, die es während des Glühens aufnimmt. Am leichtesten wird es erhalten, wenn gröblich gepulvertes Natronhydrat in einem passenden Glasgefäſse geglüht wird, während man wasserfreies Schwefelwasserstoffgas hindurchlei-

tet. Die Zersetzung geschieht ohne Beihülfe äufserer Wärme, die Masse erhitzt sich stark, es destillirt Wasser ab, und fleischrothes Schwefelnatrium bleibt zurück, welches sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst.

Auf dem nassen Wege lässt sich das *Einfach-Schwefelnatrium* nach derselben Methode, die ich für das Schwefelkalium angegeben habe, darstellen. Nach hinlänglicher Concentration krystallisirt es in rechtwinkligen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Geschmack und Verhalten zu Lackmus hat es mit dem Schwefelkalium gemein. In einer Retorte erhitzt, schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser, und nachdem dieses entwichen ist, bleibt das Schwefelnatrium als eine weifse Masse übrig. Beim Glühen wird es gelblich, dadurch, dass sich durch Einwirkung des Glases vom Gefäfse Natron und Zweifach-Schwefelnatrium bilden. In der Luft werden die Krystalle an der Oberfläche feucht, verwandeln sich aber dabei so schnell in schwefligsaures und nachher in schwefelsaures Natron, dass sie nicht Zeit behalten, zu zerfliefsen. In Alkohol sind sie weit weniger löslich als in Wasser, und können daher mit jenem abgewaschen werden. Auch schlägt Alkohol das Schwefelnatrium aus seiner concentrirten Auflösung in fester Form nieder, löst es aber, in gröfserer Menge zugesetzt, wieder auf.

Das Schwefelnatrium besteht aus:

	Procente.	Atome.
Natrium	59,12 . . .	1
Schwefel. . . .	40,88 . . .	1

Atomgewicht: 492,062 = NaS oder $\acute{N}a$. Das krystallisirte wasserhaltige Schwefelnatrium besteht nach der von Kircher bestätigten Analyse von Boudet aus:

	Procente.	Atome.
Schwefelnatrium .	32,825 . . .	1
Wasser	67,175 . . .	9

Atomgewicht: 1504,377 = $\acute{N}a\dot{H}^9$. Diese Krystalle verwittern im luftleeren Raume über Schwefelsäure und verlieren 4 Atome Wasser, worauf $\acute{N}a\dot{H}^5$ zurückbleibt.

Die übrigen Schwefelungsstufen des Natriums gleichen, so

viel man weifs, vollkommen denen des Kaliums, und werden auch auf dieselbe Weise erhalten. Ihre Zusammensetzung ist:

	Bisulfuret = $\overset{''}{Na}$		Trisulfuret = $\overset{'''}{Na}$		Quadrisulfuret = $\overset{''''}{Na}$		Supersulfuret = $\overset{'''''}{Na}$	
Natrium	41,96	1	32,52	1	26,55	1	22,43	1
Schwefel	58,04	2	67,48	3	73,45	4	77,57	5
Atomg.	693,227		894,392		1095,557		1296,722	

In Verbindung mit Kalium ist das Natrium flüchtiger als für sich allein. Diese Verbindung schmilzt leichter als Natrium. 1 Th. *Kalium* mit 3 bis 10 Theilen Natrium ist bei 0° flüssig, aber mit Eis abgekühlt, krystallisirt es und wird spröde. Im Allgemeinen ist diese Legirung in allen Proportionen spröde, silberweifs und krystallinisch. Die Verbindung von 10 Theilen Kalium mit 1 Theil Natrium schwimmt auf destillirtem Steinöl. Bei der Darstellung von Natrium beobachtet man den Zeitpunkt, wo das in Terpenthinöl gelegte Metallgemisch geschmeidig wird, und schliefst es sogleich in verschlossene Gefäfse unter Steinöl ein, weil dann der ganze Gehalt von Kalium oxydirt ist. Das Natrium vereinigt sich mit *Quecksilber* etwas leichter als das Kalium, und unter sehr starker Wärmeentwickelung. Taucht man in einen gröfseren Quecksilbertropfen ein blankes Stück Natrium, so geht die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung vor sich. Das so gebildete Amalgam ist hart und brüchig. Hat man gröfsere Mengen davon zu bereiten, so verfährt man, nach Böttger, am besten auf die Weise, dass man in einem mit einem Deckel versehenen Mörser 1 Th. Natrium mit 100 Th. Quecksilber zusammenreibt, indem man das erstere allmälig zusetzt, wobei jedesmal unter Zischen eine Feuererscheinung entsteht. Die Masse besteht dann aus einem flüssigen und einem starren Theil; der erstere wird für eine neue Bereitung abgegossen und der feste in Petroleum gelegt, was auch mit der ganzen Masse geschehen kann. Ueber + 21° schmilzt sie zusammen und bildet dann nach dem Erkalten eine homogene Masse.

3. Lithium.

Dieses Metall wird durch die reducirende Kraft der elektrischen Säule aus Lithionhydrat erhalten, und es soll, nach Davy's Versuchen, den vorhergehenden ähnlich sein. Es

lässt sich nur schwer mit Quecksilber zum Amalgam vereinigen, wenn dieses als negativer Leiter angewandt wird, und es ist noch nicht geglückt, dasselbe, wie Kalium und Natrium, durch Reduction mit Eisen oder Kohle darzustellen.

Das Atom des Lithiums wiegt 80,375 und wird mit L bezeichnet. Es ist unter allen Basen bildenden Körpern der leichteste.

Vom Lithium kennen wir nur eine einzige Oxydationsstufe nämlich das Alkali.

Das Alkali *Lithion* wurde im Jahr 1817 von Aug. Arfwedson bei der Analyse einiger Mineralien aus der Eisengrube auf Utö, nämlich des Petalits, Spodumens, edlen Turmalins, entdeckt, und es ist nachher im Amblygonit, Lepidolith (einer Glimmerart), Triphyllin, Tetraphyllin und selbst auch in einigen böhmischen Mineralwassern, wiewohl immer nur als grofse Seltenheit, gefunden worden. Der Name Lithion wurde von dem griechischen Worte λίϑειος (steinern) abgeleitet, weil dieses Alkali ausschliefslich im Mineralreich vorkommt.

Petalit und Spodumen sind beide kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und Lithion mit etwas Natron.

Man erhält das Lithion aus diesen Mineralien und besonders leicht aus dem Lepidolith, dem am wenigsten seltenen der Lithionmineralien (aufser der gewöhnlichen analytischen Methode durch Glühen mit kohlensaurem Baryt), wenn man dieselben im steinernen Mörser zum feinsten Pulver reibt, hierauf schlämmt und, mit dem doppelten Gewichte kaustischer Kalkerde gut vermischt, einem heftigen Glühfeuer aussetzt. Die gebrannte Masse wird in Salzsäure aufgelöst, nachher mit Schwefelsäure zur Sättigung der Kalkerde vermischt, und zur Trockne abgedampft. Wenn sie einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten sollte, so wird dieser durch Hitze verjagt. Die trockene Gypsmasse wird zerstofsen und mit Wasser digerirt. Dieses löst schwefelsaures Lithion mit schwefelsaurer Thonerde und etwas Gyps auf. Die Auflösung wird mit kohlensaurer Kalkerde (Kreide) zur Fällung der Thonerde digerirt, und nachher der noch rückständige Kalkgehalt durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt. Die durchgeseihte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockne ab, und glüht das Salz, welches jetzt schwefelsaures Lithion ist, verunreinigt durch etwas schwefelsaures Natron. Uebrigens verweise ich auf die Darstellung

des schwefelsauren und kohlensauren Lithions bei der später vorkommenden Beschreibung der Lithionsalze.

Um das Lithion daraus abzuscheiden, wird das Salz in Wasser aufgelöst und mit essigsaurem Baryt (oder auch mit essigsaurem Bleioxyd) niedergeschlagen, dann das essigsaure Salz bis zur Trockenheit abgedampft und so lange gebrannt, bis die Essigsäure zerstört ist, wo sodann kohlensaures Lithion zurückbleibt, das mit etwas kohlensaurem Natron und mit kohlensaurem Baryt (welcher von dem im Ueberschuss zugesetzten essigsauren Baryt herrührt) gemengt ist. Bedient man sich des essigsauren Bleioxyds zum Niederschlagen, so muss der Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffgas oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden. Das kohlensaure Natron ist so viel leichter löslich als das kohlensaure Lithion, dass es ausgezogen werden kann, wenn man den pulverisirten Rückstand mit wenigem Wasser auskocht und dieses dann erkalten lässt, damit sich das, was sich vom Lithionsalze aufgelöst hatte, absetzt, ehe man die Lösung abgiefst, worauf der Rückstand mit wenigem kalten Wasser abgewaschen und alsdann in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers aufgelöst wird, so lange als noch frische Portionen davon Alkali ausziehen. Die Lösung wird hierauf zur Trockne verdunstet.

Die Kennzeichen dieses Alkali's sind folgende: Im kohlensauren Zustande ist es sehr schwer löslich, und muss ganz fein gerieben und mit vielem Wasser gekocht werden, wenn es sich darin auflösen soll.

Die Auflösung schmeckt und reagirt stark alkalisch. Wird dieselbe mit Kalkerdehydrat gekocht, so erhält man ätzendes Lithion, welches denselben brennenden Geschmack, wie ätzendes Natron und Kali, besitzt. Nach dem Abdampfen der Auflösung bleibt eine Salzmasse zurück, welche *Lithionhydrat* ist, und schon bei schwacher Glühhitze schmilzt. Erkaltet ist es im Bruche krystallinisch und wird an der Luft nicht feucht. Es löst sich im Wasser nur in geringer Menge auf, jedoch mehr als das kohlensaure Lithion.

Das Lithion muss, sowohl im ätzenden als im kohlensauren Zustande, im Silbertiegel geschmolzen werden, weil das Platin, selbst vom kohlensauren Salze, stark angegriffen wird, so dass sich die Anwesenheit des kohlensauren Lithions ge-

wöhnlich dadurch zu erkennen giebt, dass der Platintiegel oberhalb der geschmolzenen Masse, wo er von der Luft getroffen wird, stark anläuft.

Das Lithion ist noch nicht in wasserfreiem Zustande dargestellt worden. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Lithium	44,56 . .	1
Sauerstoff	55,44 . .	1

Atomgewicht: 180,375 = $\dot{L}$. Es ist nach der Beryllerde die sauerstoffreichste aller bekannten Basen. Sein Hydrat wird nicht im Schmelzen zersetzt, und besteht aus 1 At. Lithion und 1 At. Wasser, $\dot{L}\dot{H}$.

Zum Schwefel verhält sich das Lithium wie das Kalium und Natrium. Das *Schwefellithium* ist in hohem Grade pyrophorisch, wenn es durch Reduction von schwefelsaurem Lithion mit überschüssiger Kohle erhalten wird. Es ist in Wasser und in Alkohol löslich, und bedeutend mehr als das Hydrat. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Lithium	28,45 . .	1
Schwefel.	71,55 . .	1

Atomgewicht: 281,540 = $\acute{L}$.

4. Ammonium, Ammoniak, Amid.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff bilden eine Reihe von Körpern von grofser Wichtigkeit und höchst merkwürdigen Eigenschaften. Sie sind die im Vorhergehenden öfters angeführten Körper: Amid, Ammoniak und Ammonium, von denen die beiden letzten mit elektropositiven Eigenschaften begabt sind, welche mit denen der stärksten elektropositiven Grundstoffe wetteifern, und welche wir weder von dem Wasserstoff, dessen Verbindungen im Allgemeinen keine ausgezeichnete elektropositive Eigenschaften besitzen, noch von dem rein elektronegativen Stickstoff ableiten können. Dieser elektropositive Zustand wird also gleichzeitig mit der Verbindung hervorgebracht und gehört dieser an, ohne ihren Grundstoffen anzugehören.

Eigentlich kennen wir von den Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff im isolirten Zustande nur eine einzige, nämlich das Ammoniak. Die übrigen scheinen nur in Verbin-

dung mit anderen Körpern existiren zu können. Ihre Anzahl ist auch nicht richtig bekannt. Ich will in der Kürze anführen, welche man theils gefunden, theils hypothetisch angenommen hat.

1) Es scheint sehr wahrscheinlich, dass eine Verbindung von 1 Aequivalent Stickstoff mit 1 Aequivalent Wasserstoff existire, aber es wollte niemals glücken, dieselbe hervorzubringen. Ich habe im Th. I., S. 740 eines Körpers erwähnt, der aus Ammoniak und Succinylsäure entsteht, und welcher betrachtet werden kann als eine Verbindung von Succinyloxyd mit einem hypothetischen Körper, der aus 1 Aequivalent Stickstoff und 1 Aequivalent Wasserstoff, $= NH$, besteht. Einige andere Verbindungen, welche eine ähnliche Zusammensetzungs-Ansicht gestatten, kommen weiter unten in der organischen Chemie vor. Aber in den Verbindungen dieser Art können die Grundstoffe eben so wahrscheinlich auch auf mehrfache andere Weise angeordnet sein, und diese Zusammensetzungs-Ansicht beweist nichts für die Idee, dass die Verbindung NH enthalte, was also nur als eine blofse Vermuthung angesehen werden kann. Laurent, welcher diese Vermuthung zuerst aufstellte, gab dem hypothetischen Körper NH den Namen *Imid*.

2) *Amid*. Ich habe im Th. I., S. 639 eines andern Körpers erwähnt, der Amid genannt worden ist, und welcher aus 1 Aequivalent Stickstoff und 2 Aequivalenten Wasserstoff zusammengesetzt ist, verbunden mit den niedrigeren Oxydationsstufen der Radicale von Oxalsäure und Succinylsäure, im Oxamid und im Succinamid, und den wir nachher mit Kalium und mit Natrium verbunden wiedergefunden haben, wodurch dessen Existenz eine Bestätigung gewonnen hat, die uns zu vergewissern scheint, dass ein solcher Körper wirklich existirt.

Das Amid ist, wie ich schon mehrere Male angeführt habe, im isolirten Zustande unbekannt, so wie auch noch keine Verbindungen desselben mit Sauerstoff oder mit Schwefel bekannt geworden sind. Aber man findet es in verschiedenen anderen Verbindungsarten, z. B. mit Metallen, mit Oxyden und mit Salzen, die wir später kennen lernen wollen. Ihm fehlen bestimmt die elektropositiven Eigenschaften, welche den beiden folgenden Körpern angehören, und es sieht oft aus, als wäre

Bayerische Staatsbibliothek München

es in den Verbindungen, die es eingeht, ein elektronegativer Bestandtheil. Es besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Stickstoff	87,644 . . .	1
Wasserstoff	12,356 . . .	1

Atomgewicht = 201,995 = NH^2. Wenn Verbindungen eines elektropositiven Körpers mit Amid in zwei Verhältnissen vorkommen, so kann die niedrigere Amidür und die höhere Amidid genannt werden.

3) *Ammoniak.* Wenn sich 1 Aequivalent Stickstoff mit 3 Aequivalenten Wasserstoff vereinigt, so entsteht daraus Ammoniak. Wir haben gesehen, dass sich in dem Kaliumamid, wenn das Kalium auf Kosten des Wassers oxydirt wird, das Amid dadurch in Ammoniak verwandelt, dass es das Wasserstoff-Aequivalent aufnimmt, welches durch das Kalium von dem Sauerstoff abgeschieden wird.

Das Ammoniak hat seinen Namen von einem Salz, Sa ammoniacum, welches gewöhnlich Salmiak genannt wird, und dessen wissenschaftlicher Name Chlorammonium ist. Dieses Salz wurde in den ältesten Zeiten in Lybien und besonders in einer Provinz davon, Ammonien, bereitet, daher es das ammonische Salz genannt wurde.

Das Ammoniak bildet sich in kleiner Menge auf Kosten des Stickstoffs der Luft und des Wasserstoffs des Wassers bei allen unorganischen und organischen Oxydationen, bei welchen Wasser in Berührung mit Luft zersetzt wird. Wenn auch die Quantität davon in allen diesen Fällen gering ist, so kann doch die Menge, welche auf diese Weise über dem ganzen Erdball hervorgebracht wird, sehr grofs sein. Es dunstet in den meisten Fällen ab und theilt sich der Luft mit. Schüttet man in eine reine und trockene Flasche Eisenfeilspäne, die mit ein wenig Wasser befeuchtet werden, so sieht man ein hineingehängtes geröthetes Lackmuspapier in Folge von gebildetem und abgedunstetem Ammoniak in sehr kurzer Zeit blau werden. Es bildet sich ferner bei der Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Körper, so wie auch, wenn diese der trockenen Destillation unterworfen werden, welche letztere die gewöhnlichste Methode ist, um es für industrielle Zwecke hervorzubringen, wie ich bei der Bereitung des Salmiaks anführen werde.

Das Ammoniak ist eine coërcibele Gasart, welche auf

folgende Weise erhalten wird: Man vermischt 1 Th. fein gepulverten Salmiak mit 2 Th. fein geriebenem ungelöschten Kalk, schüttet das Gemenge in eine Retorte mit Leitungsröhre, und erhitzt gelinde über Kohlenfeuer, wobei sich das Gas entwickelt, welches über Quecksilber aufgefangen wird. Die Erklärung von der Zersetzung des Salmiaks werde ich weiter unten geben. Bei dieser Operation wird eine Portion Wasser entwickelt, welches man ehemals für das Krystallwasser des Salmiaks hielt. Will man das Gas ganz frei von Feuchtigkeit haben, so muss man entweder die Operation nicht länger fortsetzen, als bis sich im Retortenhalse Feuchtigkeit zu zeigen anfängt, oder das Gas zwischen dem Retortenhalse und der Leitungsröhre durch eine Röhre gehen lassen, welche mit kleinen Stücken von Kalihydrat gefüllt ist. (Chlorcalcium, welches gewöhnlich zum Trocknen der Gase angewandt wird, verschluckt das Ammoniakgas.)

Das erhaltene Ammoniakgas gehört zu den coërcibeln Gasen. Schon bei einer Temperatur von — 40° wird es ohne allen Druck zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche einige Grade darüber in's Kochen kommt und wieder Gasgestalt annimmt. Bei + 10° kann es, nach Faraday, durch einen $6\frac{1}{2}$ Atmosphäre entsprechenden Druck condensirt werden.

Am leichtesten erhält man das Ammoniakgas auf folgende Art condensirt: Man lässt Chlorsilber Ammoniakgas einsaugen, womit es ein festes Doppelsalz bildet. Dieses wird dann in eine, der bei der Condensirung des Cyangases erwähnten ähnliche Röhre gelegt, deren Oeffnung sogleich zugeblasen wird. Nach dem Erkalten wird sie mit Eis abgekühlt, und das Ende, worin das Doppelsalz liegt, gelinde erhitzt. Bei + 38° schmilzt es, und einige Grade darüber kommt es in's Kochen und giebt sein Ammoniak ab, welches sich in dem kalten Ende condensirt. Dasselbe ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches das Licht stärker als Wasser bricht, und dessen spec. Gewicht ungefähr 0,76 ist. Beobachtet man nun die Röhre, so findet man nach einer Weile, dass sich das vorher erhitzte Ende wieder von Neuem bis zu + 38° erwärmt, während das Ammoniak im andern Ende in's Kochen geräth und daselbst eine starke Kälte erregt; dies dauert so lange, bis das Chlorsilber wieder alles Ammoniak aufgenom-

men und sich damit zu demselben Doppelsalze, wie zuvor, verbunden hat.

Das Ammoniakgas bewirkt auf Pflanzenfarben dieselbe Reaction, wie die Auflösung der vorhergehenden Alkalien. Bringt man in dasselbe, selbst sehr gut getrocknetes Reactionspapier, so wird darauf die seiner Farbe eigene Reaction hervorgerufen. Es hat einen sehr starken und stechenden Geruch, erstickt die Thiere und verlöscht das Feuer. Ein hineingebrachtes brennendes Licht verlischt, nimmt aber einen Augenblick vorher von dem wenigen Ammoniakgas, welches mit verbrennt, eine grofse gelbliche Flamme an. Wenn man Ammoniakgas durch eine feine Röhre ausströmen lässt, so kann es im Sauerstoffgas entzündet werden und darin mit einer kleinen gelben Flamme brennen.

Das specifische Gewicht dieses Gases, mit dem der Luft verglichen, ist = 0,5912. Das Lichtbrechungs-Vermögen desselben verhält sich zu dem der Luft = 2,16851 : 1,0000, und seine absolute Brechungskraft beträgt 0,000762349. Es wird vom Wasser, selbst in dessen gefrorenem Zustande, begierig eingesogen; legt man ein wenig Eis oder Schnee in das Gas, so wird es augenblicklich absorbirt, der Schnee schmilzt und es entsteht Kälte, weil zum Schmelzen des letztern mehr Wärme erfordert wird, als das Gas bei seiner Verdichtung hergiebt. Das Ammoniak wird dabei in Ammoniumoxyd verwandelt.

Scheele beobachtete zuerst, dass das Ammoniak leicht zerlegbar ist, und dass dabei Wasserstoffgas und Stickgas hervorgebracht werden; diese Angaben bestätigte späterhin Berthollet, welcher das Verhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Stickstoff darin befinden, ziemlich genau bestimmte. Die gewöhnlichste Art, das Ammoniak zu zerlegen, ist, elektrische Funken hindurch zu leiten. Durch jeden Funken wird ein kleiner Theil des Gases zersetzt und dessen Volumen dadurch vermehrt; je gröfsere Mengen des Gases aber zerlegt werden, desto schwieriger wird zuletzt die Zersetzung, so dass auf diese Weise vielleicht niemals das ganze Quantum in seine Bestandtheile zerlegt werden möchte. Man hat jedoch gefunden, dass derjenige Theil, welcher zerlegt wird, seinen Umfang genau verdoppelt, so dass man z. B. aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas 200 Cubikzoll eines Gemenges erhalten hat, welches aus 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und aus 50 Cubikzoll Stickgas

besteht. Ueber die Richtigkeit dieser Angabe hat man viel gestritten, und sehr glaubwürdige Chemiker haben versichert, dass sie aus 100 Cubikzoll Ammoniakgas nicht mehr als 133 Cubikzoll Wasserstoffgas und 47 Cubikzoll Stickgas erhalten könnten. Ein Umstand aber, welcher die erstere Angabe bestärkt, ist der, dass, wenn man sich 150 Cubikzoll Wasserstoffgas und 50 Cubikzoll Stickgas zur Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengedrückt denkt, so dass sie nun zusammen nur 100 Cubikzoll ausmachen, ihr specifisches Gewicht dann 0,5912 betragen wird. Bei den unmittelbaren Wägungen von Ammoniakgas hat man aber sein spec. Gewicht zwischen 0,590 und 0,5967 erhalten, und aufserdem ist dieser Punkt durch erneuerte Untersuchungen aufser allen Zweifel gesetzt worden, sowohl durch genauere Versuche mit elektrischen Schlägen, als durch Verbrennung eines durch den elektrischen Funken entzündeten Gemenges von Ammoniakgas und Stickoxydulgas.

Wird das Ammoniakgas durch eine glühende Röhre geleitet, so wird es durch die Hitze zerlegt. Ist die Röhre von gröfserem Durchmesser, so geht ein grofser Theil des Gases unzerlegt hindurch. Thénard hat gefunden, dass, wenn man in die glühende Röhre Drähte von Eisen, Kupfer, Gold, Silber oder Platin einlegt, das Gas weit leichter und vollkommner, als in der leeren Röhre, zersetzt wird. Die Metalle üben diese zerlegende Kraft ungleich stark aus. Das Eisen zersetzt das Gas schon bei mäfsiger Hitze vollkommen und augenblicklich, wogegen Platin, selbst bei ganz hoher Temperatur, noch einen grofsen Theil Gas unzerlegt durchlässt.

Vermischt man Ammoniakgas in einem gewissen Verhältnisse mit Sauerstoffgas, so ist das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündlich. 100 Mafs Ammoniakgas erfordern 75 Mafs Sauerstoffgas, um mit Explosion zu verbrennen, und bilden dabei Wasser und Stickgas. Nimmt man mehr Sauerstoff, so wird immer zugleich ein geringer Theil Salpetersäure erzeugt, und nimmt man weniger Sauerstoff, so bleibt ein Theil von dem Wasserstoffe des Ammoniaks unverbrannt, ungeachtet das Ammoniak durch die Hitze in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt wird. Nach Bischof's Erfahrung wird immer Salpetersäure bei Verbrennung des Ammoniaks mit Sauerstoffgas gebildet, selbst wenn die Menge des letztern nicht hinreicht, um allen Wasserstoff zu verbrennen. Für die Grenzen der

Möglichkeit einer Verbrennung mit Sauerstoffgas fand Bischof das Minimum, wenn 1 Volumen Ammoniak mit 0,6, und das Maximum, wenn es mit 3,17 seines Volumens Sauerstoffgas vermischt ist.

Vom Chlor wird das Ammoniak ebenfalls zerlegt, indem Chlorammonium gebildet wird und Stickstoff in Gasgestalt zurückbleibt.

Ammoniak verbindet sich mit Jod, wenn beide in trockener Form mit einander in Berührung kommen. Das Jod absorbirt das Gas und verwandelt sich damit in ein anfangs dickes, schwarzes, fast metallisch glänzendes Liquidum, welches, nach Landgrebe, die Flüssigkeit von Wasser erlangt, sobald es mit Ammoniakgas gesättigt wird. Dieses Liquidum lässt sich verflüchtigen, ohne zu detoniren. Von Wasser wird es zersetzt; es löst sich Jodammonium auf, zuweilen braun gefärbt von überschüssigem Jod, und es bleibt explodirender Jodstickstoff in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Ein Theil vom Ammoniak nimmt dabei den Wasserstoff aus einem andern Theil auf, um sich in Jodammonium zu verwandeln, während der Stickstoff des letztern mit dem Jod in Verbindung tritt und Jodstickstoff bildet. Setzt man das flüssige Jodammoniak der Luft aus, so verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak, und es bleibt, nach Landgrebe, ein hellbraunes Pulver zurück, welches sehr heftig detonirt, und ein wasserfreies inniges Gemenge von Jodstickstoff und Jodammonium zu sein scheint.

Man hat versucht, aus Stickgas und Wasserstoffgas durch Abkühlung und Zusammendrückung Ammoniak zu bilden, jedoch ohne Erfolg. Wenn man dagegen Zinn oder Eisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, so wird durch die Oxydation des Metalls sowohl die Säure als das Wasser zerlegt; der Stickstoff der erstern und der Wasserstoff des letztern verbinden sich zu Ammoniak, und man findet in der Auflösung salpetersaures Ammoniumoxyd. Das oxydirte Zinn wird von der Säure nicht aufgelöst, und es bleibt stets dieses Salz in der Flüssigkeit; das Eisen wird fast gänzlich von dem neugebildeten Ammoniak gefällt, wenn man die Säure mit mehr Eisenspänen digerirt, als sie aufzulösen vermag.

Wenn man Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, z. B. Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w., vermengt, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schnee-

ähnlichen Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak oder von Salmiak. Dabei condensirt sich das Ammoniakgas entweder mit seinem halben oder mit seinem ganzen oder doppelten Volumen der gasförmigen Säure. Derselbe Niederschlag bildet sich in der Luft über flüchtigen Säuren, wenn man sie in die Nähe einer Flüssigkeit bringt, welche freies Ammoniak enthält. Diese Reaction ist so bedeutend, dass, wenn eine Flüssigkeit so wenig davon enthält, dass es auf keine andere Art bemerkt werden kann, es sogleich dadurch entdeckt wird, wenn man einen mit Salpeter- oder Essigsäure angefeuchteten Glasstab nahe über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt, wobei sich ein lichter Rauch um den Glasstab herum zeigt.

Lässt man gewaschene und trockene Schwefelblumen in Ammoniakgas, so absorbiren sie dasselbe allmälig. Die dadurch entstehende Verbindung ist nicht untersucht. Dasselbe geschieht auch mit Phosphor, wenn man trockenen und reinen Phosphor über Quecksilber der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt, wobei das Gas verschluckt und der Phosphor in einen dunklen, fast pulverartigen Körper verwandelt wird, dessen Eigenschaften bis jetzt noch nicht weiter untersucht sind.

Das Ammoniak besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Stickstoff	82,544	1
Wasserstoff	17,456	3

Atomgewicht 214,475 = NH^3. In Gasform besteht es, wie bereits gezeigt worden ist, aus 3 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Stickgas, condensirt von 4 zu 2 Volumen.

Das Ammoniak ist eine schwache Salzbasis und vereinigt sich mit wasserfreien elektronegativen Körpern zu eigenen Salzen, die mit sehr wenigen Ausnahmen in Berührung mit Wasser sogleich in Ammoniumoxydsalze verwandelt werden. Es vereinigt sich mit mehreren Metalloxyden und sowohl mit deren Sauerstoffsalzen als auch Haloidsalzen, und es kann sich in den meisten dieser Verbindungen in Verbindung mit Wasser erhalten, ohne in Ammoniumoxyd überzugehen. Manche Metallsalze können es in mehreren multiplen Verhältnissen aufnehmen.

4) *Ammonium* ist, wie wir schon sahen, ein zusammengesetztes Radical, welches aufserdem alle Eigenschaften eines alkalischen Metalls besitzt. Es bildet sich aus Ammoniak, so

oft dasselbe mit Wasser, mit einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure, oder mit einer Wasserstoffsäure in Berührung kommt. In allen diesen Fällen tritt der Wasserstoff mit dem Ammoniak in Verbindung zu Ammonium, welches mit dem Sauerstoff oder mit dem Salzbilder in Verbindung bleibt. In den salzartigen Verbindungen, welche das Ammonium eingeht, werden seine Bestandtheile mit einer sehr grofsen Kraft zusammengehalten, dagegen in dem Ammoniumoxyd oder in dessen Hydrat mit einer so geringen Kraft, dass schon die Tension des Ammoniaks hinreicht, um sie in Wasser und in gasförmig weggehendes Ammoniak zu trennen.

Dieses innere Verhältniss würde inzwischen nur eine blofse wahrscheinliche Vermuthung sein, wenn es nicht geglückt wäre, das Ammonium aus diesen Verbindungen auf Quecksilber zu übertragen, mit welchem Metall es ein Amalgam bildet, welches sogar krystallisirt erhalten werden kann, wiewohl die Kraft, welche in diesem Amalgam die Bestandtheile zusammenhält, noch geringer ist, als die in dem Oxydhydrat, so dass, wenn die elektrochemischen Umstände, unter denen es sich bildete, aufgehört haben, die Bestandtheile wieder ihrer Tension gehorchen, und getrennt als Ammoniakgas und Wasserstoffgas weggehen.

Das zusammengesetzte Metall Ammonium wurde kurze Zeit nachher entdeckt, als Davy das Kalium und Natrium dargestellt hatte. Als ich in Gesellschaft von v. Pontin den Versuch machte, Kalium durch einen hydroelektrischen Strom zu reduciren, wollte dies mit den schwachen elektrischen Säulen, die uns zu Gebote standen, nicht glücken. Darauf versuchten wir, Quecksilber als elektronegativen Leiter anzuwenden, und fanden, dass nicht allein Kali und Natron reducirt wurden und Amalgame lieferten, sondern auch die alkalischen Erden: Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, deren Reduction Davy nicht gelungen war. Dieses veranlasste uns, auch die Reduction des Ammoniaks auf dieselbe Weise zu versuchen, wobei wir zu unserer Ueberraschung fanden, dass dies weit leichter, als die vorhergehenden Körper, ein Amalgam lieferte. Diese Versuche wurden im März und April 1808 angestellt und in den ökonomischen Annalen der Akademie der Wissenschaften, Mai 1808, S. 110—130 beschrieben, worauf sie von Davy weiter ausgedehnt wurden. Seebeck und Trommsdorff, unbekannt

mit unseren Versuchen, stellten unterdessen ähnliche Untersuchungen an und mit demselben Resultate.

Die Reduction des Ammoniums geschieht entweder durch den elektrischen Strom, wenn man ihn durch eine mit Ammoniakgas gesättigte Flüssigkeit leitet und Quecksilber als negativen Leiter anwendet, oder durch Einlegen von Kalium- oder Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von einem Ammoniumoxydsalz.

Bringt man in ein geeignetes Glasgefäfs, welches Ammoniumoxydhydrat (flüssiges kaustisches Ammoniak) enthält, ein wenig Quecksilber, welches mittelst eines Metalldrahts mit dem negativen Pol einer elektrischen Säule in leitende Verbindung gesetzt wird, während man einen Platindraht von dem positiven Pole in das Liquidum einführt, so entwickelt sich von dem letztern Stickgas, ohne dass von dem Quecksilber Wasserstoffgas weggeht, wenigstens nicht im Anfange des Versuchs. Das Quecksilber schwillt an, wird dick wie Butter und hört auf, flüssig zu sein. Das Ammoniumoxyd wird dabei auf die Weise zersetzt, dass sich das Ammonium mit dem negativen Quecksilber vereinigt und der Sauerstoff zu dem positiven Leiter geht, wo er eine entsprechende Portion Ammoniumoxyd zersetzt, dessen Wasserstoff sich zu Wasser oxydirt, und dessen Stickstoff sich gasförmig entwickelt. Wenn sich dann eine gewisse Quantität Ammonium in dem Quecksilber angesammelt hat, so beginnt eine Entwickelung von Wasserstoffgas aus dem Amalgam aus dem Grunde, weil das Quecksilber die Bestandtheile einer gröfseren Quantität von Ammonium nicht zusammenhalten kann, und das Amalgam bringt späterhin dieselbe Wirkung hervor, wie jeder andere metallische Leiter. Ungeachtet die Quecksilberverbindung mehrere Male das anfängliche Volum des Quecksilbers einnimmt, so enthält sie doch nur eine sehr geringe Gewichtsmenge von Ammonium, und sie fällt, wenn der elektrische Strom aufhört, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, sehr rasch zu dem ursprünglichen Volum des Quecksilbers zusammen, während sich Ammoniumoxyd mit der umgebenden Flüssigkeit vereinigt.

In gröfserer Menge und in trockener Form lässt sich dieses Amalgam auf folgende Weise darstellen: In ein Stück Salmiak schneidet man eine runde Vertiefung, befeuchtet dieselbe mit Wasser, bringt eine Kugel Quecksilber hinein und setzt

diese vermittelst eines Platindrahts mit dem negativen Pole der elektrischen Säule in Verbindung, während man vom entgegengesetzten Pol einen Platindraht in den feuchten Salmiak hineinführt, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, wie es nur möglich ist, ohne es zu berühren. Die Quecksilberkugel schwillt nun in dem Grade auf, dass sie allmälig die ganze Grube ausfüllt und endlich weit darüber hervorragt.

Versucht man, das Ammoniak ohne Hülfe des Quecksilbers zu zerlegen, so erhält man nur Wasserstoffgas und Stickgas; aber wenn der negative Draht an der Spitze nur durch eine dünne Quecksilberhaut amalgamirt ist *), so setzt sich in diesem Quecksilber Ammonium ab, es wächst zu einer dunklen, bleifarbigen, krystallinischen Verästelung aus, derjenigen, die sich bei der Reduction von Bleisalzen bildet, ähnlich, und nimmt an Volumen zu, bis dass es eine solche Leichtigkeit erhält, dass es sich vom Drahte losreifst und an die Oberfläche erhebt, wo es unter Gasentwickelung bald in Ammoniak verwandelt wird und eine kleine Quecksilberperle zurücklässt, die oft nicht $1/200$ des scheinbaren Volumens des Amalgams hat.

Auch ohne die Mitwirkung der Elektricität wird das Ammoniak vom Kaliumamalgam reducirt, wenn dieses entweder mit Pulver eines feuchten Ammoniaksalzes gemischt, oder wenn es in Auflösungen davon, oder in kaustisches Ammoniak gelegt wird. In verschlossenen Gefäfsen kann man dann ein Amalgam erhalten, welches mit Ammonium so stark imprägnirt wird, dass es auf der Flüssigkeit schwimmt. Am schönsten wird das Ammoniumamalgam erhalten, wenn man in ein Stück Salmiak eine Grube macht, die innere Oberfläche derselben gelinde anfeuchtet und dann einen Tropfen Kaliumamalgam hineinlegt. Das Ammoniumamalgam wächst dann bald hoch über die Grube hinaus.

Es ist noch nicht gelungen, Ammonium weder für sich allein, noch in Verbindung mit einem andern Metalle als Quecksilber darzustellen; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Elektricität erhalten wird, ist von so geringem Bestande, nachdem es aus Kreise des Stromes genommen ist,

*) Dies bewirkt man, wenn der Draht von Eisen oder Platin ist, dadurch, dass man die Spitze in Kalium-Amalgam taucht, und dann alles lose anhängende Quecksilber abwischt.

dass keine genügenden Versuche damit vorgenommen werden können. Mit trockener atmosphärischer Luft geschüttelt, giebt dieses Amalgam Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welche auch in Aether, Petroleum und Chlor entwickelt werden. Das Amalgam, welches man durch Reduction von gepulvertem Salmiak mit Kaliumamalgam erhält, und welches, vom Salze abgeschieden, in ein mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäfs gelegt wird, kann sogar bei einer hohen Temperatur lange aufbewahrt werden, weil die Gegenwart vom Kalium die Bestandtheile des Ammoniums besser zusammenzuhalten scheint. Wird dieses Amalgam stark abgekühlt, z. B. mit einem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure, so zieht es sich nach Grove's Versuchen sehr stark zusammen, es wird hart und lässt sich wie Gusseisen brechen mit einem hakigen Bruch, blaugrauer Farbe, aber mit wenig Metallglanz. Sobald sich aber die Temperatur wieder bis zu dem Punkte erhöht, wo das Amalgam flüssig wird, so entwickeln sich Wasserstoffgas und Ammoniakgas. Ein mit Kalium- oder Natriumamalgam in einer Grube von befeuchtetem Salmiak bereitetes Ammoniumamalgam, welches noch Kalium oder Natrium enthält, kann, wenn man es völlig wasserfrei in Petroleum legt, mehrere Wochen lang aufbewahrt werden, indem dann, wie bereits angeführt wurde, die Bestandtheile durch die Gegenwart des stärkeren alkalischen Metalls zusammengehalten werden. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine chemische Verbindung von Quecksilberkalium mit Quecksilberammonium, welche besseren Bestand hat, als das einfache Amalgam.

Bis jetzt kennen wir also das metallische Ammonium nur in Verbindung mit Quecksilber, als Amalgam. Wenn dieses Amalgam gesättigt ist, so hat es eine bleigraue Farbe, ist krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit Hitze und Dampf zersetzt, wenn es recht viel Ammonium enthält. Weniger reich an Ammonium, ist es dick wie Butter, silberweifs, nicht flüssig, und kann geformt werden; es krystallisirt in cubischer Form, wenn es bis zum Gefrierpunkt abgekühlt wird; es amalgamirt weder Eisen noch Platin, und entwickelt, während seiner Verwandlung in Alkali, Wasserstoffgas, welches die Hälfte von dem Volumen des aus dem Amalgam wiedererzeugten Ammoniakgases beträgt. Davy fand, dass es $1/_{12000}$ seines Gewichts Ammonium enthält; Thé-

nard und Gay-Lussac dagegen geben an, dass sich das Gewicht des Quecksilbers bis zu $^1/_{1800}$ vermehrt hat; aber keine dieser Angaben kann auf Genauigkeit Anspruch machen. Es wird vom Aether und Alkohol weit schneller als vom Wasser zersetzt. Wasserstoffgas wird dabei abgeschieden und Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf.

Das Ammonium besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Stickstoff	78,005	. . 1
Wasserstoff . . .	21,995	. . 4

Atomgewicht 226,954 $= NH^4$.

Das *Ammoniumoxyd* kann nicht für sich bestehen, sondern nur in Verbindung mit elektronegativen Körpern. Kommt Ammoniakgas mit Wasser in Berührung, so vereinigt es sich damit unter Entwickelung von Wärme und verwandelt sich in Ammoniumoxydhydrat, indem sich 1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Atom Wasser vereinigt, so dass aus $NH^3 + \dot{H}$ entsteht $NH^4 + O$, und dieses Oxyd vereinigt sich dabei mit noch mehr Wasser zu Hydrat.

Das Ammoniumoxyd besteht aus:

		Procente.	Aequivalente.
Ammonium	N = 54,144 4H = 15,271	69,415	. . 1
Sauerstoff		30,585	. . 1

Atomgewicht 326,954 $= NH^4 + O$ oder $\dot{N}H^4$. 100 Theile Wasser nehmen in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, zwischen 0° und + 15°, 47,7 Theile Ammoniakgas dem Gewichte nach auf, was 1 Aequivalent Ammoniak auf 4 Atome Wasser entspricht, und von diesen 4 Atomen ist eins zur Bildung von Ammoniumoxyd verwendet worden, welches sich mit den übrigen zu einem Hydrat vereinigt hat. Dieses Hydrat, welches flüssig ist und 0,872 spec. Gewicht hat, besteht aus:

		Procente.	Aequivalente.
Ammoniumoxyd	NH^3 = 32,3 $\dot{H}$ = 16,9	49,2	. . 1
Wasser		50,8	. . . 3

In allen anderen Gasarten, als Ammoniakgas, wird es auf die Weise zersetzt, dass Ammoniakgas daraus weggeht, bis das Gas für seine Temperatur damit gesättigt ist, während eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat in Wasser übrig bleibt. In

Folge dieses Umstandes hat dieses Hydrat immer den Geruch nach Ammoniakgas, und um so stärker, je weniger freies Wasser darin enthalten ist. Bei gelinder Erwärmung geschieht diese Zersetzung mit solcher Heftigkeit, dass das Ammoniakgas unter Brausen daraus weggeht. Wird das Hydrat bis zu — 40° abgekühlt, so nimmt es feste Form an. Geschieht die Abkühlung sehr rasch, so erstarrt es zu einer undurchsichtigen, gelatinösen Masse. Enthält das Liquidum Hydrat in wenig freiem Wasser aufgelöst, und geschieht die Abkühlung langsam, so schiefsen daraus lange, seidenglänzende nadelförmige Krystalle an, aber es ist unbekannt, ob diese das Ammoniumoxyd mit 3 oder mit einer andern Anzahl von Wasseratomen enthalten.

Ein Ammoniumoxydhydrat, welches dem krystallisirten Kalihydrat = $\dot{K}\dot{H}^5$ entspricht, erhält man, wenn man Ammoniakgas in fortwährend abgekühlt erhaltenes Wasser leitet, bis das Gas durch das Wasser hindurchgeht, ohne aufgelöst zu werden Man erhält dann ein Liquidum von 0,912 spec. Gewicht, welches 23,226 Proc. Ammoniak enthält, aber verwandelt in Ammoniumoxyd, = $\dot{N}H^4 + 5\,\dot{H}$. Die Lösung von Ammoniumoxydhydrat in Wasser gehört zu den in chemischen Laboratorien unentbehrlichsten und am meisten angewandten Reagentien, und es ist von der gröfsten Wichtigkeit, sie rein zu haben. Diese Auflösung wird mit einem allgemein angenommenen Trivialnamen *flüssiges kaustisches Ammoniak* oder auch nur *kaustisches Ammoniak* benannt. Wir haben diesen Trivialnamen im Vorhergehenden angewandt und wollen ihn im Folgenden beibehalten, ungeachtet es aus dem nun Gesagten klar ist, dass dieses Liquidum keine blofse Lösung des Ammoniakgases in Wasser ist.

Die Bereitung dieses Liquidums geschieht auf die Weise, dass man Ammoniakgas aus einem Gemenge von gleichen Theilen pulverisirten Salmiaks (Chlorammonium) und zu Pulver geriebenen ungelöschten Kalks mit Hülfe von Wärme entwickelt, und dasselbe mittelst eines Glasrohrs in destillirtes Wasser leitet, von dem das Gas eingesogen wird; man setzt das Einleiten fort, bis das Wasser die Quantität von Ammoniakgas aufgenommen hat, welche man darin aufgelöst zu erhalten wünscht. Der Vorgang dieser Zersetzung besteht darin, dass das Chlor in dem Chlorammonium sich mit dem Calcium in der Kalkerde vereinigt, und das Ammonium mit dem Sauerstoff derselben

Ammoniumoxyd bildet, welches sogleich wieder zersetzt wird in Wasser und in Ammoniakgas, welches letztere gasförmig weggeht, während das erstere von dem Chlorcalcium zurückgehalten wird.

Wiewohl das Gas auf diese Weise aus trockenen Materialien ausgetrieben werden kann, wie dies oben bei der Bereitung des Ammoniakgases angegeben worden ist, so ist dies doch nicht so vortheilhaft, wenn man das flüssige kaustische Ammoniak bereiten will. Man setzt daher zu den in das Destillationsgefäfs geschütteten trockenen Materialien Wasser in kleinen Portionen nach einander, mit dem sich der Kalk vereinigt unter sehr starker Wärmeentwickelung, was man das Löschen des Kalks zu nennen pflegt. Durch diese Temperatur, so wie auch durch das hinzugekommene Wasser wird die Zersetzung der Masse befördert, so dass sich das Ammoniakgas mit vieler Heftigkeit entwickelt. Wenn darauf die Gasentwickelung anfängt, langsamer zu werden, so setzt man ein wenig Wasser mehr hinzu, und fährt damit fort, bis ein neuer Zusatz von Wasser die Gasentwickelung nicht mehr beschleunigt, wobei die Masse gewöhnlich breiförmig wird. Während dem braucht keine äufsere Wärme angewandt zu werden; aber darauf wird das Destillationsgefäfs gelinde erhitzt, wodurch die Gasentwickelung auf's Neue beginnt, und man setzt das Erhitzen fort, bis sich kein Ammoniakgas mehr entwickelt.

Ich werde nun einige Einzelnheiten über diese Operationen anführen, sowohl bei Anwendung von Wasser als ohne dasselbe:

1) Ohne Wasser. Man mengt in einer Retorte von Glas, Steingut oder auch von Eisen, welche tubulirt und mit einem Sicherheitsrohre versehen ist, gleiche Theile Salmiak und ungelöschten Kalk, beide vorher zu Pulver gerieben. Man kittet hierauf an die Retorte einen tubulirten Glaskolben, in dessen Tubulus eine lange, niederwärts gebogene Glasröhre luftdicht eingesetzt ist, wie Fig. 1. Taf. II. Bd. I. zeigt. Dieses Rohr wird bis auf den Boden einer Flasche geführt, die zur Hälfte mit reinem destillirten Wasser gefüllt ist, welches während des Versuches beständig durch Eis oder Schnee, oder, in dessen Ermangelung, mit oft wechselndem frischen Quellwasser kalt gehalten wird. Die Oeffnung der Flasche kann man mit einem Korke verschliefsen, und das Rohr durch diesen durchführen; doch darf es nicht völlig luftdicht verschlossen werden. Die

Retorte wird im Sandbade einer allmälig steigenden Hitze ausgesetzt, bis beim Glühen ihres Bodens keine Luftblasen mehr durch das Rohr in die Flasche getrieben werden. Das Ammoniakgas führt anfangs die im Destillir-Apparat befindliche atmosphärische Luft mit sich fort; dabei geht gewöhnlich etwas Ammoniakgas verloren, allein das meiste davon wird vom Wasser aufgenommen. In der Folge verkleinern sich die durch das Wasser in der Flasche aufsteigenden Luftblasen in demselben Verhältniss, wie die dem Gase beigemengte Luft abnimmt, und endlich werden sie mit einem eigenen Ton vom Wasser eingesogen. Dessenungeachtet bleibt gewöhnlich noch ein Minimum von atmosphärischer Luft zurück, welche beim Einsaugen einer jeden Gasblase auf die Oberfläche des Wassers steigt. Die Flasche wird dabei warm, und es würde ein Theil des vom Wasser aufgenommenen Ammoniakgases wieder verdunsten, wenn sie nicht fortdauernd abgekühlt würde. Je kälter man sie halten kann, desto mehr Ammoniakgas kann das Wasser darin aufnehmen. Wenn diese Operation in einer Jahreszeit unternommen werden muss, in welcher man keine Gelegenheit hat, die Flasche mit einem mit Eis gemengten Wasser zu umgeben, so ist es am besten, das Wasser, welches gesättigt werden soll, in mehrere Portionen zu vertheilen, und eine Portion, wenn sie anfängt, sich zu erwärmen, mit einer anderen zu wechseln. Während der Zeit wird die erste in kaltem Brunnenwasser abgekühlt, so dass die zweite, wenn sie anfängt warm zu werden, wieder mit jener gewechselt werden kann. Zuletzt fangen die Gasblasen an, durch die Flüssigkeit durchzugehen, ohne absorbirt zu werden. Das Wasser ist nun gesättigt und ziemlich um die Hälfte seines Volumens ausgedehnt. Man wechselt nun die Flasche mit einer andern. Ein Pfund Salmiak giebt so viel Ammoniak, dass ungefähr $^2/_3$ Pfund eiskaltes Wasser davon bis zum höchsten Grade gesättigt werden. Im Allgemeinen erhält man es hinlänglich stark, wenn man auf jedes Pfund Wasser ein Pfund Salmiak nimmt. Manche geben $1^1/_2$ Pfund Wasser an; dies ist jedoch zuviel. Das erhaltene flüssige Ammoniak wird in einer Glasflasche mit einem gut passenden Glaspfropfe aufbewahrt. Wenn kaustisches Ammoniak auf die eben angeführte Weise auf trockenem Wege bereitet wird, so bekommt das Gas, welches sich am Ende der Operation entwickelt, einen brenzlichen Geruch, welcher von

der fast unvermeidlichen Einmengung von einer geringen Quantität organischer Stoffe herrührt, die durch die Hitze zerstört worden sind. Im Destillationsgefäfse bleibt Chlorcalcium zurück, gemengt mit basischem Chlorcalcium, dessen Benutzung ich beim Chlorcalcium in der Halurgie anführen werde.

Man bereitet auch das ätzende Ammoniak durch Destillation in gusseisernen Cylindern, aus welchen das Gas durch ein Rohr in eine tubulirte gläserne Vorlage geleitet wird, um hier das während der Operation entbundene Wasser abzusetzen, und dann, auf die vorige Weise durch den Tubulus der Vorlage in das destillirte Wasser geht. Auf diese Weise werden die Glasretorten erspart, die selten mehr als eine Operation aushalten.

2) Mit Wasser. Man kann hier denselben Apparat anwenden, welcher eben beschrieben worden ist. Man giefst Wasser durch das Sicherheitsrohr hinzu, aber es muss dazu die Vorkehrung getroffen worden sein, dass dasselbe nicht anders als in die Mitte der Masse niederfliefsen kann; denn wenn es an den Seiten hinunterfliefst oder diesen nahe kommt, so springt das Gefäfs leicht durch die entwickelte Hitze, wenn es von Glas oder Porzellan ist. Mehrere Chemiker schreiben hierzu anstatt der Retorte einen Glaskolben mit geradem Halse vor, der mit einem guten Korke verschlossen ist, durch welchen zwei Glasröhren gehen, von denen eins ein Sicherheitsrohr, das andere ein gebogenes Rohr ist, bestimmt zur Ableitung des Gases, und dessen aufserhalb des Kolbens befindlicher Theil entweder in eine tubulirte Vorlage führt, oder von der dann das Gas in Wasser, oder auch direct in die Absorptionsflasche geleitet wird. Das erstere ist jedoch in jeder Beziehung besser, weil sich in der Vorlage am Ende ein sehr starkes Ammoniak ansammelt, welches aber, auf einem Uhrglase verdunstet, immer einen Fleck zurücklässt, was nicht mit dem in der Flasche erhaltenen Ammoniak der Fall ist, wenn man ein Zwischenglas angewendet hat.

Ein Glasgefäfs führt bei dieser Operation immer die Gefahr mit sich, dass es springen kann. Man wendet daher, sowohl mit mehr Sicherheit als auch Bequemlichkeit, ein Gefäfs von Kupfer oder von Gusseisen an. Man giebt ihm am besten die Form einer gewöhnlichen Destillirblase mit 3 bis 4 Zoll weitem Halse, je nach der ungleichen Gröfse, und die Mündung aus-

gebogen zu einer ebenen kreisrunden Scheibe von 1 Zoll Breite, welche glatt geschliffen ist und von einigermafsen fester Masse sein muss. Dieser Oeffnung entspricht ein Deckel von demselben Metall, der mit einer entsprechenden, eben geschliffenen runden Scheibe versehen ist. Auf diesem Deckel befinden sich zwei etwas conische Hälse mit ausgebogenen Rändern, in welche Körke eingesetzt werden können, von denen der eine ein Sicherheitsrohr enthält und der andere das Gasleitungsrohr. Zwischen beide Scheiben wird ein, nach ihrer Form geschnittenes, vorher in ein geschmolzenes Gemenge von Wachs und Talg getauchtes Leder gelegt und die Scheiben darauf gegen das Leder mit 3 Schraubenklammern zusammengeprefst, die in gleicher Entfernung von einander angesetzt sind. Fig. 6. Taf. I. versinnlicht diese Vorrichtung: *A* ist die Blase, *B* der Deckel, *C* die Schraubenklammern, welche die ebenen Ränder des Deckels und des Halses gegen das Leder pressen, *D* ein trichterförmiges Sicherheitsrohr zum Eingiefsen des Wassers, *E* das Gasleitungsrohr, *F* eine kleine tubulirte Vorlage, welche das, was in flüssiger Form aus der Blase überdestilliren kann, aufnimmt, und von deren Tubulus das Gas in die Absorptionsflasche geleitet wird *).

Die Anwendung dieses Apparats ist äufserst bequem. Derselbe kann von gröfseren oder kleineren Dimensionen gemacht werden. Man kann ihn leicht dicht bekommen und leicht wieder öffnen. Man hat kein Zerspringen zu befürchten und die Operation geht darin sehr rasch von Statten. Er darf also in keinem wohl eingerichteten Laboratorium fehlen.

Flüssiges kaustisches Ammoniak ist ein farbloses Liquidum, welches im hohen Grade den Geruch des Ammoniaks hat, der, wenn es stark gesättigt worden war, fast erstickend ist. Es wurde daher auch vor Alters Stinckspiritus genannt. Es besitzt einen starken und brennenden Laugengeschmack, entzündet die Haut und zieht Blasen. In offener Luft zieht es theils

*) Die Figur stellt diese Flasche in einem Gefäfs von Kupfer oder verzinntem Eisenblech, *G*, stehend vor, auf dessen Boden man zuerst groben Sand legt, so dass die Mündung der Flasche gerade über das Gefäfs reicht. Darauf wird Eis herum gelegt und das Gefäfs mit Wasser gefüllt. Ein Ueberschuss davon fliefst durch eine an dem Gefäfse befindliche Röhre ab. *H* ist eine um das Rohr gebundene Tute von Papier, um Staub abzuhalten.

Kohlensäure an, wodurch es sich in kohlensaures Ammoniumoxyd verwandelt, theils wird es dadurch zersetzt, dass sich Ammoniakgas bildet und weggeht. Aus beiden Gründen muss es in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Zu seiner Verschliefsung kann man keine Korkstöpsel anwenden, weil diese dadurch geschwärzt und zerfressen werden, gleichwie von anderen Alkalien, wiewohl es langsamer geschieht.

Wenn sein specifisches Gewicht ungefähr 0,91 beträgt, so kommt es bei + 45° in's Kochen und das Gas entweicht; dieser Siedepunkt steigt aber höher und höher, je mehr die Luft über der Oberfläche der Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt wird, und je weniger das Wasser Ammoniak enthält, so wie es auch bei einem geringeren specifischen Gewichte, als 0,91, bei einer niedrigeren Temperatur, als + 45°, in's Sieden kommt. Nach Dalton's Versuchen kommt eine, beim Gefrierpunkte mit Ammoniakgas völlig gesättigte Flüssigkeit schon bei + 10° in's Sieden. Flüssiges Ammoniumoxydhydrat ist leichter als Wasser, und je leichter es ist, desto gröfser ist sein Gehalt. Aus seinem specifischen Gewicht kann man mit ziemlicher Sicherheit beurtheilen, wie viel Ammoniumoxydhydrat darin enthalten ist. Mehrere Chemiker haben auf den Grund ihrer Versuche Tabellen entworfen, welche ausweisen, wie viel Ammoniakgas von dem Wasser aufgenommen wird, um gewisse specifische Gewichte zu erhalten, zwischen denen die übrigen dann durch Interpolation gefunden worden sind. Die zuverlässigste scheint die folgende von H. Davy zu sein (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.	Spec. Gewicht der Auflösung.	Ammoniak.
0,8720*	32,5	0,9000	26,00
0,8875	29,25	0,9054*	25,37
0,9166	22,07	0,9545	11,56
0,9255	19,54	0,9597	10,82
0,9326	17,52	0,9619	10,17
0,9385	15,88	0,9629	9,60
0,9435	14,53	0,9692*	9,50
0,9476	13,46	0,9639	9,09
0,9513	12,40	0,9713	7,17

Diese Tabelle giebt an, wie viel Ammoniak das Wasser

aufgenommen hat. Will man dann wissen, wie viel Ammoniumoxyd darin enthalten ist, so wird die Zahl, welche das Gewicht des Ammoniaks ausdrückt, mit 52,444 multiplicirt, oder mit der Quantität Wasser, welche 100 Theile Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt, und der Quotient zu der Zahl für das Ammoniak addirt.

Kaustisches Ammoniak ist ein Auflösungsmittel für eine Menge von Stoffen, die sich nicht in blofsem Wasser auflösen. Im Allgemeinen löst es dieselben Körper auf, wie die Hydrate der feuerbeständigen Alkalien, wiewohl es doch im Allgemeinen ein weniger kräftiges Lösungsmittel dafür ist, als diese, und nicht auflöst oder schwer lösliche Verbindungen mit verschiedenen Stoffen giebt, welche von jenen aufgelöst werden. Es löst verschiedene Metallsalze auf, z. B. die des Zinks, Kobalts, Nickels, Kupfers und Silbers, von denen das Ammoniumoxyd zu einer Ammoniakverbindung zersetzt wird. Wo dieses nicht stattfindet, bildet sich ein Ammoniumoxydsalz, und das Metalloxyd wird niedergeschlagen.

Ich habe schon im Th. I. S. 67 die Veränderungen angeführt, welche entstehen, wenn man Chlorgas in flüssiges kaustisches Ammoniak leitet, wodurch sich Chlorammonium bildet und Stickgas entwickelt wird. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so geschieht diese Zersetzung mit Explosion und mit sichtbarem Feuer-Phänomen bei jeder eintretenden Gasblase, was jedoch ohne Gefahr ist. Dies rührt von der gleichzeitigen Bildung von Chlorstickstoff her, welcher explodirt, ehe er sich absetzen konnte. Ist die Flüssigkeit dagegen verdünnter, so geschieht die Zersetzung ganz ruhig.

Das kaustische Ammoniak wird als das allgemeinste Fällungsmittel für die eigentlichen Erden und Metalloxyde angewandt, wozu es sich besser, als die feuerbeständigen Alkalien eignet, weil sowohl der Ueberschuss an Alkali durch Verdunstung abgeschieden, als auch das Salz, welches es mit der Säure hervorbringt, durch Eintrocknen der Masse und durch Erhitzen verflüchtigt werden kann.

Aber zu diesem Gebrauch ist es nothwendig, das flüssige kaustische Ammoniak rein zu haben. Durch die angeführte Bereitungsmethode wird es ohne Schwierigkeit frei von festen Körpern erhalten, welche nach seiner Verdunstung zurückbleiben würden, und auf welche es immer geprüft werden muss.

Aber es enthält häufiger, als man glaubt, einen flüchtigen Bestandtheil, nämlich Kohlensäure, die bei der Anwendung desselben als Fällungsmittel leicht falsche Resultate verursacht. Es ist daher für jeden Chemiker von gröfster Wichtigkeit, dass er sein Ammoniak auf einen Gehalt an Kohlensäure prüfe. Dies geschieht durch Vermischung mit Kalk- oder Barytwasser. Enthält es viel Kohlensäure, so wird es dadurch sogleich trübe von sich niederschlagender kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde; ist aber der Gehalt daran geringe, so bemerkt man sogleich keine Fällung; aber nach 12 Stunden bemerkt man beim Neigen der Flasche, so dass eine vorher von der Flüssigkeit bedeckte Seite entblöfst wird, dass sie mit kleinen krystallinischen Körnern von der kohlensauren Erde bedeckt ist. Ein solches kohlensäurehaltiges Ammoniak ist deshalb nicht unbrauchbar, sondern es kann zu vielen Zwecken angewendet werden; aber in allen den Fällen, wo der Kohlensäuregehalt einwirken kann, ist es unanwendbar, weil kohlensaures Ammoniumoxyd z. B. die alkalischen Erden niederschlägt, die nicht durch Ammoniumoxydhydrat gefällt werden. Die Kohlensäure in dem Ammoniak rührt häufig von der Kohlensäure in der angewandten Kalkerde her; aber auch ein völlig kohlensäurefreies Ammoniak wird mit der Zeit leicht kohlensäurehaltig, wenn die Flasche häufig geöffnet wird, oder wenn es lange Zeit in einer halb gefüllten Flasche mit einem nicht vollkommen schliefsenden Stöpsel steht.

Das kaustische Ammoniak wird in der Heilkunde angewendet, theils als reizendes Riechmittel, theils um damit auf der Haut Blasen zu ziehen oder darauf nur Entzündung zu bewirken, es dient ferner zur Bereitung mehrerer zusammengesetzter Medicamente.

Das Ammoniumoxyd bildet mit Säuren Salze, welche sehr verschieden von denen sind, die durch Vereinigung von Ammoniak und wasserfreien Säuren hervorgebracht werden. Man hatte lange die Vorstellung, und vielleicht haben sie viele Chemiker noch jetzt, dass die Base in beiden dieselbe sei, und dass der Unterschied kein anderer wäre, als dass die eine Reihe von wasserfreien Salzen, die andere von Salzen ausgemacht würde, welche 1 Atom Krystallwasser enthielten. Anstatt das schwefelsaure Ammoniumoxyd als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Ammoniumoxyd $= \dot{N}H^4\dddot{S}$ zu betrach-

ten, nimmt man nach dieser Ansicht an, dass es eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak mit 1 Atom Wasser = $NH^3\dddot{S} + \dot{H}$ sei. Aber das Wasseratom, welches hiernach in der Verbindung angenommen wird, kann nicht daraus abgeschieden werden, so dass man ein wasserfreies Salz erhält, sondern es wird darin zurückgehalten, bis das Salz ganz zerstört wird. Wir kennen jedoch jetzt aus H. Rose's Versuchen ein wahres schwefelsaures Ammoniak, welches die, den Ammoniaksalzen weniger gewöhnliche Eigenschaft besitzt, in Wasser löslich zu sein, ohne dass sich darin das Ammoniak sogleich in Ammoniumoxyd verwandelt, und welches, so lange dies nicht geschehen ist, ganz andere Eigenschaften hat, als das Ammoniumoxydsalz, Eigenschaften, welche ausweisen, dass die Vertheilung der Atome in der Säure selbst eine ganz andere ist, wie in ihren Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Basen. Auf ähnliche Weise hat man die Haloidsalze des Ammoniums als Verbindungen betrachtet, worin das Ammoniak mit der Wasserstoffsäure des Salzbilders verbunden sei; aber nachdem wir gefunden haben, dass bei der Zersetzung des Chlorammoniums durch Kaliumamalgam das Kalium gegen Ammonium ausgewechselt wird, welches letztere von dem Quecksilber an die Stelle von jenem aufgenommen wird, so geht daraus hervor, dass der Wasserstoff, welchen man in dem Chlorammonium als der Säure angehörig betrachtet hat, dem elektropositiven Bestandtheil des Salzes, dem Ammonium, angehören muss.

Viele Chemiker haben gezögert, eine bestimmte Ansicht über diese Frage zu fassen, und dadurch ist eine Art Verwirrung in der Benennung der Salze dieser beiden ganz verschiedenen Basen entstanden, welche man gemeinschaftlich *Ammoniaksalze* genannt hat, indem man, wo es nöthig war, für die eigentlichen Ammoniaksalze die Benennung *wasserfreie* hinzufügte. Je mehr sich der Begriff über die wirkliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser Salze befestigt, desto mehr wird es nothwendig, für jede Klasse eine bestimmte Benennung einzuführen. Das Natürlichste ist, die Salze, in welchen Ammoniak die Basis ist, *Ammoniaksalze*, und die, worin Ammonium oder dessen Oxyd die Basis ist, *Ammoniumsalze* zu nennen. Man muss die Uebelstände übersehen, welche unzertrennlich sind von der Uebertragung einer Benennung von einem Körper auf einen andern, aber der Vortheil von bestimm-

ten Begriffen und darauf gegründeten Benennungen ist zu grofs als dass er nicht erfordern sollte, alte Gewohnheiten aufzugeben. Im Vorhergehenden ist die Benennung Ammoniaksalze häufig in der alten, allgemein angenommenen Meinung angewandt worden, aber nach der Darstellung, die ich nun gegeben habe, wird das hier angegebene Benennungsprincip befolgt werden.

Schwefelammonium. Das Ammonium vereinigt sich mit Schwefel in allen den Verhältnissen, in welchen sich Kalium und Natrium damit vereinigen und darüber noch in einem höhern, welches man zwar bei diesen ahnete, welches aber mit ihnen noch nicht dargestellt werden konnte. Die Bereitungsmethode dieser Verbindungen kann verschieden sein, aber die einfachste, um bestimmte Verbindungsgrade hervorzubringen, besteht darin, dass man wasserfreies Schwefelkalium genau mit Chlorammonium mengt und das Gemenge gelinde in einem passenden Destillations-Apparate erhitzt. Das Kalium vereinigt sich dann mit dem Chlor, und Schwefelammonium wird in demselben Verbindungsgrade sublimirt, welchen das Kaliumsulfuret hatte. Das Chlorammonium muss dabei im Ueberschuss angewandt werden, weil, wenn das Schwefelkalium im Ueberschuss vorhanden ist und sich nicht auf seiner höchsten Schwefelungsstufe befindet, sich der Ueberschuss an Schwefelkalium in diese verwandelt und Schwefel von dem Ammonium wegnimmt, wodurch dessen Bestandtheile getrennt werden, so dass sich Ammoniakgas und Wasserstoffgas entwickeln. Ich muss jedoch bemerken, dass die verschiedenen Sulfureta, welche das Ammonium giebt, bis jetzt nur wenig Gegenstand von eigentlichen Untersuchungen gewesen sind, und dass uns also zuverlässige Kenntnisse in den Einzelheiten darüber fehlen.

1) *Ammoniumsulfuret* wird in wasserfreier Form erhalten, wenn man trockenes Ammoniakgas mit weniger als der Hälfte seines Volums wasserfreien Schwefelwasserstoffgases mischt. Das letztere condensirt sein doppeltes Volum von dem Ammoniakgase, und bildet damit eine feste, krystallinische Verbindung, die in einem Ueberschuss von Ammoniakgas unverändert sublimirt werden kann. Das Ammoniak übt auf das Wasserstoffsulfid dieselbe Zersetzung aus, wie auf Wasser; es vereinigt sich mit dem Wasserstoff desselben zu Ammonium, mit dem der Schwefel in Verbindung bleibt, aber das Schwefelammonium wird

nicht in einer höhern Temperatur zersetzt, wie das Ammoniumoxyd.

Man erhält es in Wasser aufgelöst auf nassem Wege, wenn man eine gewisse Quantität Ammoniumoxydhydrat in zwei gleiche Theile theilt und den einen mit Wasserstoffsulfid sättigt, welches gasförmig bei Abschluss der Luft hineingeleitet wird, bis dass es damit gesättigt ist. Das Wasserstoffsulfid zersetzt das Ammoniumoxyd zuerst in Schwefelammonium, und was nachher von dem Sulfid mehr hinzukommt, vereinigt sich mit dem Schwefelammonium zu Ammoniumsulfhydrat, bis sich 1 Atom Schwefelammonium mit 1 Atom Wasserstoffsulfid vereinigt hat. Dann wird die andere Hälfte von dem Ammoniumoxydhydrat hinzugegossen, welches in der Verbindung gerade die Quantität Wasserstoffsulfid antrifft, die zu seiner Verwandlung in Schwefelammonium erforderlich ist. War die Luft während des Versuchs richtig abgehalten, so erhält man eine farbose Flüssigkeit, die gleichzeitig hepatisch und ammoniakalisch riecht und schmeckt, alkalisch reagirt, Sulfide auflöst und damit lösliche Salze bildet, und welche mit Säuren, unter Entwickelung von gasförmigem Wasserstoffsulfid, Ammoniumoxydsalze giebt, ohne dass sich dabei Schwefel abscheidet. Aus der Luft absorbirt sie Sauerstoff mit grofser Begierde. Von 2 Atomen Schwefelammonium verwandelt sich eins in Ammoniumoxyd und das andere in Ammoniumbisulfuret, von dem die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe erhält.

Das Ammoniumsulfuret besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Ammonium . .	53,012 . .	1
Schwefel	46,988 . .	1

Atomgewicht 428,119 = NH^4S oder $\overset{,}{N}H^4$.

2) *Ammoniumbisulfuret* wird in aufgelöster Form erhalten, wenn man eine etwas verdünnte Lösung des vorhergehenden in einer verschlossenen Flasche mit gewaschenen Schwefelblumen gelinde digerirt, so lange sich davon auflöst. Es ist dann eine blassgelbe Auflösung, die wie die vorhergehende riecht und schmeckt, und auch eben so wie diese reagirt, welche aber bei der Sättigung mit einer Säure unter Abscheidung von Schwefel Wasserstoffsulfid entwickelt. In fester und wasserfreier Form ist es noch nicht dargestellt und beschrieben worden. Es besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Ammonium . .	36,065 . .	1
Schwefel . . .	63,935 . .	2

Atomgewicht 629,204 = NH^4S^2 oder $\overset{\prime\prime}{N}H^4$. Es ist, so viel man weifs, keine Schwefelbasis.

3) und 4) *Ammonium-Tri-* und *Quadrisulfuret* sind noch nicht dargestellt worden, man weifs aber von ihnen, dass sie in fester Form existiren können; so wie auch mit einer sehr geringen Menge Wassers verbunden in aufgelöster Form. Ein gröfserer Zusatz von Wasser scheidet Schwefel daraus ab und löst Bisulfuret auf.

5) *Ammoniumquintisulfuret* wird durch Destillation von Kaliumhepar mit Chlorammonium auf trockenem Wege erhalten, und nach Fritzsche auf nassem Wege, wenn man in eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfhydrat von Neuem Ammoniakgas bis zur Sättigung einleitet und so viel Schwefel zusetzt, als sich darin auflöst. Darauf wird das überschüssige Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt; wenn dabei die Flüssigkeit nicht zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so mufs von Neuem Ammoniakgas eingeleitet, Schwefel zugesetzt und der Ammoniak-Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden. Bei diesem Verfahren ist der Zweck, in der ursprünglichen Quantität Wasser neue Quantitäten von der Verbindung zu bilden und mehr, als die Flüssigkeit aufgelöst zu halten vermag. Ist sie dann zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so wird das Gefäfs gut verschlossen, gelinde bis zum Schmelzen erhitzt, und erkalten gelassen, wobei das Quintisulfuretum in grofsen Krystallen anschiefst, welche orangeroth gefärbt sind. Sie bilden oft ½ Zoll lange und ein Paar Linien dicke, vierseitige Prismen, mit schiefer auf die Seitenkante aufgesetzter Endfläche, der sich noch mehrere secundäre Flächen zugesellen. Sie zersetzen sich in der Luft, Schwefelammonium geht theils weg, theils verwandelt es sich in unterschwefligsaures Ammoniumoxyd, welches mit Schwefel gemengt zurückbleibt, aus dem es mit Wasser ausgezogen werden kann. Feuchtigkeit der Luft beschleunigt diese Veränderung bedeutend. Unter einer Glasglocke über Schwefelsäure geht Schwefelammonium weg, welches von der Schwefelsäure eingesogen wird, wobei sich beide zersetzen und ihren Schwefel abscheiden, der als ein Aggregat von kleinen Krystallen

zurückbleibt, welche die Gestalt und den Zusammenhang der zerstörten Krystalle behalten. Auch in einem verschlossenen Gefäfs erleiden sie auf Kosten der mit ihnen darin eingeschlossenen Luft eine Veränderung. Das Quintisulfuretum wird durch Wasser zersetzt, welches ein Bisulfuretum auflöst und 3 Atome Schwefel zurücklässt, aber sonderbar genug im Zustande von Sγ, d. h. in Gestalt von zähem Schwefel, welcher allmälig erhärtet zu einem Haufwerk von mikroskopischen Krystallen. Dagegen lösen sie sich in Alkohol zu einer orangegelben Flüssigkeit, aus der allmälig Schwefel auskrystallisirt.

Das Quintisulfuretum besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Ammonium . . .	18,41 . .	1
Schwefel . . .	81,59 . .	5

Atomgewicht 1232,779 = NH^4S^5 oder $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{N}H^4$.

6) *Ammoniumseptisulfuret* ist eine höhere Schwefelungsstufe als man bei den feuerbeständigen Alkalien kennt *). Es ist von Fritzsche entdeckt worden, und entsteht durch Abdunstung von Schwefelammonium von dem vorhergehenden. Lässt man eine warme concentrirte Lösung von dem Quintisulfuret unter einer gröfsern Glasglocke erkalten, so setzt sich Schwefelammonium in Gestalt eines Thau's auf der Innenseite der Glocke ab, und in der Schale schiefsen rothe Krystalle von dem Septisulfuretum an. Durch gelindes Erhitzen der Lösung beim Zutritt der Luft oder in einem verschlossenen Gefäfse unter Zusatz von mehr Schwefel wird es ebenfalls erhalten. Die Krystalle des Quintisulfurets lassen bei ihrer Zersetzung in einem verschlossenen gröfsern Gefäfse ein hohles Gerippe zurück, welches aus kleinen rothen Krystallen des Septisulfurets zusammengesetzt ist. Die Krystalle sind rubinroth und von anderer Form, wie die vom Quintisulfuret. Die Verbindung ist viel beständiger als das letztere, und läfst sich sehr gut in einem vollen und verschlossenen Gefäfse aufbewahren, wenn man sie gegen directes Sonnenlicht und gegen starke

*) Es ist möglich, dass sie bei ihnen von der Schwefelverbindung ausgemacht wird, die entsteht, wenn eine Lösung von Hepar in wasserfreiem Alkohol mit Schwefel digerirt wird, aus welcher Lösung durch Wasser eine reichliche Menge von Schwefel niedergeschlagen wird.

Wärme schützt. Sie ist nicht löslich in Wasser und wird von diesem zersetzt, aber viel schwieriger und langsamer, als das Quintisulfuretum, und die Zersetzung erfolgt selbst durch Salzsäure nicht sehr schnell.

Das Septisulfuretum besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Ammonium . . .	13,88 . .	1
Schwefel . . .	86,12 . . .	7

Atomgewicht 1635,11 = NH^4S^7 oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{NH^4}$.

Aufserdem erhält man Gemenge von Ammoniumsulfureten auf mehrfache Weise, welche ich hier anführen will, weil sie eine nähere Aufmerksamkeit verdienen.

Leitet man Ammoniakgas zugleich mit Schwefeldämpfen durch ein glühendes Porzellanrohr, ohne die Temperatur bis zum starken Glühen zu erhöhen, so wird das Ammoniak auf die Weise zersetzt, dass sich 3 Atome davon mit dem Wasserstoff des vierten Ammoniak-Atoms zu Ammonium vereinigen, welches mit Schwefel in Verbindung tritt, während das Stickgas des vierten Atoms entwickelt wird. Dabei setzt sich das Schwefelammonium an kälteren Theilen in dem Rohr in ziemlich grofsen gelben Krystallen ab, von denen nicht ausgemittelt ist, welche Schwefelverbindung sie sind. Ist die Temperatur viel höher, so dringt die Zersetzung des Ammoniaks tiefer ein, und man erhält Wasserstoffgas, Stickgas, Schwefelwasserstoffgas, und Krystalle von Ammoniumsulfhydrat werden sublimirt, welche jedoch sehr verschieden von denen sind, welche Schwefelammonium bildet; denn sie sind farblos und viel flüchtiger, so dass, wenn sie neben Schwefelammonium erhalten werden, sie sich viel weiter von dem erhitzten Theil des Rohrs entfernt ansetzen, als die Krystalle von Schwefelammonium.

Wird ein Gemenge von 1 Theil Schwefel, 2 Th. ungelöschtem Kalk und 2 Th. Chlorammonium destillirt, so geht ein Schwefelammonium in flüssiger Form über. Bei dieser Operation entsteht durch die Einwirkung des Schwefels auf die Kalkerde schwefelsaure Kalkerde und Schwefelcalcium, wodurch das Chlorammonium zersetzt wird; das Calcium vereinigt sich mit dem Chlor und die Schwefelquantität mit dem Ammonium. Das Destillat ist flüssig, dunkelgelb gefärbt, raucht stark in der Luft und im Sauerstoffgas, aber nicht in sauerstoffgasfreien Gasarten. Die Eigenschaft,

zu rauchen, rührt davon her, dass es abdunstet und sich in der Luft oxydirt zu einem nicht flüchtigen Salz, unter Abscheidung von Schwefel, der sich in der Luft als ein Rauch niederschlägt. Es ist von Alters her bekannt, aber niemals in Rücksicht auf seine Zusammensetzung untersucht worden. Aeltere chemische Schriftsteller nennen es theils Spiritus sulphuris Beguini, theils Liquor fumans Boylii. Es kann noch mehr Schwefel auflösen, und wird dadurch nicht rauchend, aber schwerflüssig wie ein Oel. Dieser Schwefel wird durch Vermischung mit Wasser daraus wieder niedergeschlagen.

Ammoniak und Ammoniumoxyd verbunden mit Paarlingen. Sowohl das Ammoniak als auch das Ammonium und dessen Oxyd bilden gepaarte Verbindungen von basischer Natur, in denen organische oder unorganische zusammengesetzte Körper den Paarling ausmachen. Sie vereinigen sich mit Sauerstoffsäuren und mit Wasserstoffsäuren zu eigenthümlichen Salzen, deren Eigenschaften sehr verschieden von denen der Ammoniumsalze sind, und aus welchen, wenn sie durch eine stärkere Basis zersetzt werden, der Paarling mit dem Ammoniumoxyd abgeschieden wird, welches sich, gleichsam als wäre das Ammoniumoxyd frei, in Wasser und in eine Verbindung von Ammoniak mit dem Paarling zersetzt. Die merkwürdigsten davon sind die vegetabilischen Salzbasen, welche ich in der organischen Chemie beschreiben werde. Aehnliche Verbindungen, worin Platinchlorüramid und Platinamid die Paarlinge sind, sollen beim Platin angeführt werden. Die Verbindung mit dem Platinamid hat das Ungewöhnliche, dass sich darin das Ammoniumoxyd in krystallisirter Hydratform erhält und ein Alkali darstellt, dessen kaustischer alkalischer Geschmack mit dem der feuerbeständigen Alkalien wetteifert. Bei der Destillation organischer stickstoffhaltiger Körper werden mehrere ähnliche Verbindungen gebildet, in welchen Kohlenwasserstoffe die Paarlinge sind. Dahin gehören Anilin, Odorin, Animin u. s. w., welche an ihrem Ort beschrieben werden sollen. Hier will ich als Beispiel nur eine einzige beschreiben, nämlich das Urenoxyd-Ammoniak, da wir es im Vorhergehenden bei mehreren Gelegenheiten kennen gelernt haben, besonders bei Beschreibung der Cyanurensäure, Th. I, S. 756, und wir auch schon eines Sulfids von seinem Radicale, des Urensulfids, erwähnt haben, Th. I, S. 888. Es ist jedoch unter diesen Verbin-

dungen eine von denen, bei welchen die basischen Charaktere des Ammoniaks am wenigsten ausgedrückt sind.

Urenoxyd-Ammoniak, Urea, Harnstoff. Dieser Körper entsteht, nach der Entdeckung von Wöhler, auf unorganischem Wege, wenn man eine Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd in Wasser gelinde verdunstet, wodurch sich die Bestandtheile auf die Weise umsetzen, dass der Wasserstoff und Sauerstoff, welche das Ammoniak in Ammonium verwandeln, von der elektropositiven Seite zu der elektronegativen Seite übergehen und sich mit den Bestandtheilen der Cyansäure vereinigen. Das Salz ist vor der Verdunstung $= C^2 N^2 O + NH^4 O$, nach der Verdunstung setzt es Krystalle ab, welche aus $C^2 H^2 N^2 O^2 + NH^3$ bestehen und diese sind das Urenoxyd-Ammoniak.

Liebig hat für diese Bildungsweise folgende weniger kostbare Methode angegeben: 28 Theile vollkommen getrocknetes Blutlaugensalz werden mit 14 Th. Braunstein, beide auf's feinste gepulvert, gemengt, das Gemenge auf einem ebenen Eisenbleche (nicht in einem Tiegel) von unten auf über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt, wo es sich von selbst entzündet und nach und nach verglimmt. Durch häufiges Umrühren hindert man das Zusammenbacken und befördert den Luftzutritt. Die verglimmte Masse wird nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgelaugt, und diese Flüssigkeit mit 20½ Th. trockenem schwefelsauren Ammoniak, was man im Handel findet oder eigends zu diesem Zweck durch Sättigen von Schwefelsäure mit kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen zur Trockne darstellt, vermischt. Es ist zweckmäfsig, die erste starke Lauge, die man aus dem verglimmten Blutlaugensalz erhalten hat, bei Seite zu stellen, in dem letzten Waschwasser derselben das schwefelsaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen und die concentrirte erste Lauge mit dieser Auflösung zu vermischen. Es entsteht gewöhnlich sogleich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kali, von dem man durch Abgiefsen die Flüssigkeit trennt; sie wird sodann im Wasserbade oder an einem warmen Orte, mit der Vorsicht, das Sieden zu vermeiden, abgedampft, wo sich fortwährend Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali absetzen, von denen man, so lange es thunlich ist, die Flüssigkeit abgiefst. Die letztere wird nun ganz zur Trockne gebracht und mit siedendem Weingeist von 80 bis 90 Proc. behandelt, welcher das Urenoxyd-Ammoniak

auflöst, so dass dies beim Erkalten und Abdunsten daraus anschiefst, während die schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben. Man erhält auf diese Weise von einem Pfunde Blutlaugensalz nahe an 4 Unzen vollkommen farbloses und schön krystallisirtes Urenoxyd-Ammoniak.

Bei dem Verglimmen des mit Braunstein gemengten Blutlaugensalzes an der Luft entsteht leicht lösliches cyansaures Kali, was sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung auflöst; das Erwärmen mit Wasser muss vermieden werden, indem es in diesem Fall bekanntlich in Ammoniak und in zweifach kohlensaures Kali zersetzt wird. Wird das cyansaure Kali mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, so entsteht schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak, was sich bei gelindem Erwärmen in Urenoxyd-Ammoniak verwandelt.

Der Sauerstoffgehalt des Braunsteins ist, wie man leicht bemerkt, bei weitem nicht hinreichend, um alles Cyan des Blutlaugensalzes in Cyansäure zu verwandeln, allein eine Vermehrung desselben verursacht den Nachtheil, dass sich ein Theil des gebildeten cyansauren Kali's in kohlensaures Kali verwandelt; es ist deshalb besser, den im Braunstein fehlenden Sauerstoff aus der Luft zutreten zu lassen. Versuche, um alles Cyan des Blutlaugensalzes durch Zusatz der berechneten Menge von Braunstein und kohlensaurem Kali in Cyansäure zu verwandeln, haben kein günstigeres Resultat gegeben, als das Verglimmen desselben an der Luft mit einer unzureichenden Menge Braunstein.

Es ereignet sich zuweilen, dass die Auflösung, welche das schwefelsaure Kali und das Urenoxyd-Ammoniak enthält, gelb gefärbt ist von Eisencyanidammonium oder -Kalium, was sich in dem Weingeist löst und die Krystalle des Urenoxyd-Ammoniaks gelb färbt; man scheidet es leicht davon durch Zusatz von etwas Eisenvitriolauflösung; nach der Trennung des gebildeten Berlinerblau's setzt man der Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak zu, wodurch das überschüssig zugesetzte Eisensalz zerlegt und die Flüssigkeit klar und farblos wird; sie wird nachher abgedampft und, wie oben angegeben, behandelt.

Die wohlfeilste Bereitungsmethode desselben besteht inzwischen darin, dass man aus abgedunstetem Harn salpetersaures oder oxalsaures Urenoxyd-Ammoniumoxyd darstellt, wie ich am Ende der Beschreibung der Ammoniaksalze in der Ha-

lurgie anführen werde, und dass man nachher aus diesem durch eine stärkere Basis des Urenoxyd-Ammoniak abscheidet.

Aus dem oxalsauren Salze wird es auf die Weise erhalten, dass man es in wenigem siedendem Wasser auflöst und die Lösung mit fein geriebener reiner kohlensaurer Kalkerde vermischt, am besten mit der, welche frisch gefällt und gewaschen und noch nicht getrocknet ist. Man setzt davon so viel zu, dass die Flüssigkeit vollkommen aufgehört hat, Lackmuspapier zu röthen. Darauf wird sie von dem gefällten oxalsauren Kalk abfiltrirt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, worauf man den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst, der gewöhnlich ein wenig oxalsaures Kali zurücklässt, womit die Oxalsäure häufig verunreinigt ist, und eine Portion oxalsauren Ammoniumoxyds, die von den in dem Harn enthaltenen Ammoniumoxydsalzen herrührt.

Aus salpetersaurem Urenoxyd-Ammoniumoxyd wird es erhalten, wenn man dieses Salz in Wasser auflöst, dann auf ähnliche Weise durch kohlensaure Baryterde zersetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das Urenoxyd-Ammoniak auflöst und salpetersaure Baryterde zurücklässt. Die Alkohollösung wird bis auf $\frac{1}{4}$ ihres Volums abdestillirt, und dann in einem offenen Gefäfse der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei der das Urenoxyd-Ammoniak anschiefst.

Das Urenoxyd-Ammoniak hat folgende Eigenschaften: Bei schneller Abkühlung krystallisirt es aus seiner Lösung in feinen seidenglänzenden Nadeln; bei langsamer Krystallisation dagegen, namentlich bei freiwilliger Verdunstung der Lösung, bildet es lange, schmale, vierseitige Prismen ohne Farbe. Bei kleinen Mengen efflorescirt es nur an den Wänden des Gefäfses; am besten krystallisirt erhält man es aus seiner kochendheifs gesättigten Lösung in Alkohol, indem man sie langsam erkalten lässt. Nach Prout ist es immer durch eine Base verunreinigt, wenn es nur in dünnen Blättchen anschiefst. Es hat einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack und ist geruchlos. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, und verändert sich nicht an der Luft, wenn sie nicht warm und sehr feucht ist, wobei es zerfliefst. Sein spec. Gewicht ist nach Prout = 1,35. Bis zu + 120° erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung, aber bei ei-

nigen Graden darüber geräth es in's Sieden; es entwickelt sich eine grofse Menge Ammoniak und es sublimirt sich etwas cyansaures Ammoniumoxyd ohne alle Einmengung von Cyanammonium; die schmelzende Masse wird nach und nach breiartig, und bei vorsichtig geleiteter Hitze bleibt zuletzt ein grauweifses Pulver zurück, welches Cyanurensäure ist (vgl. Th. I, S. 758).

Das Urenoxyd-Ammoniak hat schwache basische Eigenschaften; es reagirt nicht alkalisch und seine Salze röthen blaues Lackmuspapier. Es dauerte daher sehr lange Zeit, ehe man sein Vermögen, mit Säuren Salze zu bilden, entdeckte. Man entdeckte so zu sagen ein Salz nach dem andern. Anfangs kannte man lange nur das salpetersaure Salz, welches von Cruikshank entdeckt wurde; darauf entdeckte Prout das oxalsaure und Kodweifs das cyanurensaure, und zuletzt zeigten Cap und Henry, dass es überhaupt mit Säuren Salze bildet. Der eigentliche Begriff von seiner Natur als Salzbasis ist jedoch von Regnault's Entdeckung herzuleiten, dass nämlich seine Salze mit Sauerstoffsäuren ein Atom nicht abscheidbares Wasser enthalten, woraus es klar wurde, dass sowohl Ammoniak darin enthalten ist, als auch, dass dieses Ammoniak bei der Sättigung mit einer Säure in Ammoniumoxyd verwandelt wird, und dass die Base in seinen Salzen Urenoxyd-Ammoniumoxyd ist. Erdmann und Pelouze haben nachher gezeigt, dass seine Verbindung mit Salzsäure eine Verbindung von Chlorammonium mit Urenoxyd als Paarling ist, woraus hervorgeht, dass der Paarling auch dem Metall Ammonium selbst folgt.

Lange bevor diese Ansicht von seiner Natur und Zusammensetzung aufgestellt werden konnte, ist es zuerst von Prout und dann von Liebig und Wöhler mit völlig übereinstimmenden Resultaten analysirt worden, die darlegen, dass seine elementare Zusammensetzung ist:

	Procente.	Atome.
Kohlenstoff . . .	19,92 . .	2
Wasserstoff . . .	6,62 . .	8
Stickstoff . . .	46,94 . .	4
Sauerstoff . . .	26,52 . .	2

was folgende rationelle Zusammensetzung giebt:

		Procente.	Aequivalente.
Ammoniak	$H^6 N^2$	28,435	1
Urenoxyd	$C^2 H^2 N^2 O^2$	71,565	1
	$= C^2 H^8 N^4 O^2$		

Atomgewicht 754,23 $= NH^3 + C^2 H^2 N^2 O^2$.

Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers hatte man vor Regnault's Entdeckung mehrere verschiedene Ansichten, z. B. dass er Oxamid wäre, verbunden mit noch 1 Atom Amid; aber seitdem sein Verhalten zu Säuren die innere Natur desselben offenbart hat, würde es zwecklos sein, sich hierbei aufzuhalten.

Die Verbindungen, die das Urenoxyd-Ammoniak mit anderen Basen eingehen soll, existiren wahrscheinlich nicht; was man dafür hielt, waren wohl nur Gemenge von salpetersaurem Urenoxyd-Ammoniak mit der andern Base, wie z. B. die angebliche Silber-Verbindung, erhalten durch Fällung einer mit salpetersaurem Silberoxyd vermischten concentrirten Lösung von Urenoxyd-Ammoniak durch ein Alkali. Von den stärkeren Basen wird es beim Erwärmen zersetzt, unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Es scheint sich mit manchen Salzen verbinden zu können, deren Löslichkeit und Krystallformen dadurch verändert werden und woraus es nicht durch Alkohol ausziehbar ist. Kein Metallsalz wird durch seine Lösung gefällt, eben so wenig Galläpfelinfusion.

Was seine physiologischen Verhältnisse betrifft, so komme ich in der Thierchemie beim Harn darauf zurück.

5. Barium.

Zur Darstellung dieses Metalls bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, auf welches man das Hydrat der Erde legt, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diese Masse führt man einen Platindraht vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muss eine gröfsere Anzahl Scheiben und eine gröfsere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam wird in gläsernen Gefäfsen destillirt, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Das Quecksilber verflüchtigt sich und das Barium bleibt, obgleich nicht ganz vom Quecksilber befreit, zurück. Man darf dabei die Hitze nicht bis zum Glühen treiben, weil sonst das Glas reducirt wird. Man kann auch ohne

Hülfe der Elektricität das Metall erhalten, wenn die ätzende Erde in einer eisernen Röhre geglüht, und Kalium in Dampfgestalt darüber geleitet wird. Man erhält dann ein Gemenge von Barium mit dem Suboxyd des Kaliums. Das Metall wird mit Quecksilber ausgezogen, und dieses scheidet man wieder durch Destillation ab. Das Barium ist dem Silber ähnlich, sinkt sowohl in Wasser als in concentrirter Schwefelsäure unter, oxydirt sich in Wasser mit Heftigkeit, entbindet Wasserstoffgas und wird in Baryterde verwandelt. In der Luft überzieht es sich allmälig mit einer Haut von Erde. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und reducirt das Glas im Glühen, ohne verflüchtigt zu werden. Es lässt sich ein wenig platt schlagen, und scheint also nicht ganz ungeschmeidig zu sein.

Das Atom des Bariums wiegt 856,88 und wird durch Ba ausgedrückt. Das Barium hat zwei bekannte Oxydationsstufen, nämlich die Baryterde und das Bariumsuperoxyd.

a) *Die Baryterde* wurde im J. 1774 von Scheele entdeckt. Ihrer Schwere wegen wurde sie anfangs Schwererde genannt, und erhielt nachher den gleichbedeutenden Namen Baryt oder Baryterde. Sie kommt in der Natur am häufigsten mit Schwefelsäure verbunden vor, und bildet damit ein schweres, krystallisirtes Mineral, den Schwerspath; ferner findet sie sich zuweilen mit Kohlensäure verbunden, als sogenannnter Witherit, aufserdem noch in wenigen anderen Mineralien.

Aus dem schwefelsauren Baryt oder Schwerspathe bereitet man die Baryterde gewöhnlich auf folgende Weise: 8 Th. feingeschlämmter Schwerspath und 1 Th. feinstes Kohlenpulver werden sehr genau mit einander gemengt und dann mit 2 Th. Harz oder Roggenmehl zusammengerieben. Das Gemenge wird in einem hessischen Tiegel $^3/_4$ Stunden lang im Windofen einer dem Weifsglühen nahe kommenden Hitze ausgesetzt. Während dieses Glühens verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoffe der Schwefelsäure und der Baryterde zu Kohlenoxydgas, welches entweicht, und der Schwefel bleibt mit dem Barium verbunden zurück. Harz oder Mehl werden darum zugesetzt, weil sie in der Wärme schmelzen, also in die Masse eindringen und dadurch, indem sie nachher in der Glühhitze verkohlen, eine noch innigere Beimengung von Kohle bewirken. Die geglühte Masse, ein Gemenge von Schwefelbarium mit Kohle, wird mit

kochendheifsem Wasser vermischt und hierauf so lange verdünnte Salpetersäure allmälig in kleinen Antheilen zugesetzt, als noch Schwefelwasserstoffgas entbunden wird. Die heifse Auflösung wird alsdann filtrirt und der unlösliche Rückstand, welcher zuweilen noch vielen unzersetzten Schwerspath enthält, mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle sind salpetersaure Baryterde. Durch nochmalige Krystallisation wird sie gereinigt, und darauf in einer Retorte von ächtem Porzellan so lange geglüht, bis sich beim Weifsglühen kein Gas mehr entwickelt. Der Rückstand in der Retorte ist reine Baryterde. Diese Operation hat jedoch zwei Schwierigkeiten, welche darin bestehen, dass das Salz im Anfange schmilzt und sich aufbläht, so dass es leicht in den Retortenhals übersteigt, wenn nicht die Retorte hinreichend geräumig ist, relativ zu der Masse. Dieser Uebelstand kann durch eine geräumige Retorte und durch ein, eine gute Stunde lang fortgesetztes vorsichtiges Erhitzen im Anfange vermieden werden, worauf man dann in stärkerer Hitze das Glühen fortsetzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, was leicht erkannt wird, wenn die Mündung des Retortenhalses mit einem Kork versehen wird, durch welchen ein Glasrohr geht, und dieses von Zeit zu Zeit in Wasser eingetaucht wird; der andere Uebelstand beim Glühen in einer Retorte kann nicht vermieden werden, indem er nämlich darin besteht, dass die freie Baryterde, welche der Retorte zunächst liegt, mit ihren Bestandtheilen Kieselsäure und Thonerde verunreinigt wird.

Beim Zersetzen der salpetersauren Baryterde durch Glühen geht Sauerstoffgas weg, so dass salpetrigsaure Baryterde zurückbleibt. Aus dieser entwickeln sich nachher Sauerstoffgas und Stickgas, mit Zurücklassung einer Verbindung von Baryterde und Stickoxyd, welches letztere zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur erfordert. Hat dies nicht stattgefunden und wird die Baryterde nachher zur Bereitung von Superoxyd angewandt, nämlich durch Glühen in einem Strom von Sauerstoffgas, so sieht es aus, als würde kein Sauerstoffgas absorbirt, weil in dem Mafse, wie Sauerstoffgas absorbirt wird, das Stickoxydul ausgetrieben wird, und aus dem Rohr ein Gas hervortritt, in welchem sich ein glimmender Spahn entzünden lässt, wie in Sauerstoffgas. Dies hört nach einer

Weile auf, und dann kommt kein Gas eher wieder zum Vorschein, als bis die Baryterde gesättigt ist. Vor dem Herausnehmen der Erde muss die Retorte zerschlagen und das, was der Retorte zunächst liegt, von der übrigen reineren Masse abgeschabt werden, aber mit der Vorsicht, dass man nicht darauf athmet, weil sie dann Feuchtigkeit und Kohlensäure einsaugt.

Beabsichtigt man nicht, die Baryterde in fester Form anzuwenden, so haben wir eine andere, von Mohr angegebene Methode, sie wohlfeiler darzustellen. Man wendet dann einen gewöhnlichen hessischen Tiegel an, dessen Innenseite mit einem Gemenge von Wasser und fein geriebenem Schwerspath (natürlicher schwefelsaurer Baryterde) ausgestrichen und wieder getrocknet worden ist. Die salpetersaure Baryterde wird in Pulverform sehr genau mit einer gleichen Gewichtsmenge Schwerspaths gemengt und mit der Vorsicht hineingeschüttet, dass die Bekleidung nicht abfällt; oben darauf legt man eine Schicht von blofsem zu Pulver geriebenen Schwerspath. Der Tiegel wird mit seinem Deckel verschlossen und dann bis zur völligen Zersetzung der salpetersauren Baryterde erhitzt, was ohne das geringste Aufblähen stattfindet. Aus der erkalteten Masse wird die Baryterde durch Kochen mit Wasser ausgezogen, wobei der pulverförmige Schwerspath zurückbleibt, den man zu neuen Operationen aufbewahrt. Der angewandte Tiegel wird gegen das Angreifen durch den erhaltenen Ueberzug geschützt und bleibt unbeschädigt. Aus kohlensaurer Baryterde, deren Bereitung unter den Baryterdesalzen folgen wird, kann man kaustische Baryterde auf folgende Weise darstellen: 100 Theile schwach geglühte reine kohlensaure Baryterde werden auf das Genaueste mit 6 bis 10 Th. fein gepulverter Holzkohle gemengt, dann mit etwas Tragantschleim zu einer steifen Masse, in Gestalt einer Kugel, gebildet, und in einen Tiegel eingelegt, in Kohlenpulver eingefüttert und mit einem kleineren Tiegel gut verdeckt. Der Tiegel wird hierauf $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde lang in der Esse der Hitze eines guten Blasebalgs ausgesetzt. Hat man Gelegenheit, gute Steingutretorten zu erhalten, so legt man die Masse in eine solche Retorte und setzt sie in einem Windofen so lange dem Feuer aus, als noch Gas aus der Retorte entweicht. Während der erhöhten Temperatur wird die Kohlensäure von der zugesetzten Kohle zersetzt und zu Koh-

lenoxydgas reducirt, welches keine Verwandtschaft zur Baryterde hat und in Gasgestalt entweicht. Die Baryterde bleibt rein zurück, jedoch mit etwas Kohlenpulver und zuweilen noch mit ein wenig unzerlegter kohlensaurer Baryterde vermengt.

Man kann auf diese Weise die ätzende Baryterde auch aus der natürlichen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit herstellen, doch wird dieser weit schwerer zerlegt, weil seine kleinsten Theilchen dichter zusammengefügt sind, als in dem durch Fällung erhaltenen.

Auch kann man die kohlensaure Baryterde in Salpetersäure auflösen, und sodann das salpetersaure Salz auf die vorher angeführte Weise durch Hitze zerlegen.

Die auf eine oder die andere Weise bereitete Baryterde ist nun wasserfrei und schmilzt nicht anders, als in einem brennenden Strahle von Sauer- und Wasserstoffgas, oder im Brennpunkte des Brennspiegels. Die wasserfreie Erde hat eine graulichweifse Farbe. Sie besitzt ein gröfseres specifisches Gewicht, als irgend eine von den übrigen alkalischen Erden, und dies hat ihren Namen veranlasst von *βαρύς*, schwer; sie wurde nämlich von älteren Chemikern Schwererde, Terra ponderosa, genannt. Mit völliger Genauigkeit konnte ihr specifisches Gewicht nicht bestimmt werden. Man hat es zu 4,00 angegeben, aber dies ist zu niedrig. In ihrem Vereinigungsstreben zu elektronegativen Körpern steht sie Kali und Natron wenig nach. In der Luft liegen gelassen zieht sie daraus Wasser und Kohlensäure an, wodurch sie zerfällt. In feuchter, aber kohlensäurefreier Luft zerfällt sie auch, aber sie bildet dann ein Hydrat. Vermischt man sie in Gestalt von grobem Pulver mit $\frac{1}{9}$ ihres Gewichts Wasser, so vereinigt sie sich damit unter einer so starken Wärme-Entwickelung, dass die Masse in's Glühen kommen kann und schmilzt. Ihr Hydrat löst sich in der vierfachen Gewichtsmenge Wassers, und filtrirt man die siedende Lösung in eine Flasche, die sogleich darauf verschlossen wird, so schiefst sie daraus beim Erkalten in Krystallen an, welche viel Krystallwasser enthalten. Die Mutterlauge ist eine Lösung von Baryterde in Wasser, welche *Barytwasser* genannt wird, und welche man entweder in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt, oder in einer Retorte weiter siedend verdunstet, bis $\frac{1}{5}$ davon noch übrig ist, welches beim Erkalten auf's Neue Krystalle giebt.

Eine andere Bereitungsmethode des Baryterdehydrats besteht darin, dass man, nachdem der Schwerspath auf die vorhin angeführte Weise zu Schwefelbarium reducirt worden ist, die Masse mit Wasser auskocht, und die filtrirte und noch siedende Lösung mit feingeriebenem Kupferoxyd vermischt, unter beständigem Umrühren, bis die Flüssigkeit, wenn man sie in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft, keinen dunklen Niederschlag mehr giebt, der sonst ausweisen würde, dass noch Schwefelbarium darin enthalten ist. Bei dieser Operation wechselt das Schwefelbarium seinen Schwefel gegen den Sauerstoff des Kupferoxyds, und man erhält Baryterde in der Flüssigkeit aufgelöst und ungelöst zurückbleibendes Schwefelkupfer. Die siedend filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle von Baryterdehydrat ab.

Die Krystalle des Hydrats sind durchsichtige, theils vierseitige und theils glatte sechsseitige Prismen mit vierseitiger Zuspitzung. Sie besitzen einen scharfen, ätzenden, laugenartigen Geschmack und wirken auf lebende Thiere wie Gift. In höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, welches allmälig entweicht und das Hydrat ohne Krystallwasser, in Gestalt eines Pulvers, zurücklässt. Es verliert dabei die Hälfte seines Gewichts. Bei einer noch etwas höheren Temperatur, welche jedoch die Schmelzhitze des Silbers nicht zu erreichen braucht, schmilzt es für sich selbst und wird flüssig wie ein Oel. Beim Ausgiefsen erstarrt es und nimmt ein krystallinisches Aussehen an, wodurch es dem geschmolzenen und gegossenen Kali nicht unähnlich wird. Es hat dabei das Wasser, wodurch es zum Hydrate wird, nicht verloren, weil dieses durch Feuer nicht ausgetrieben werden kann.

In der Luft zieht das Hydrat Kohlensäure an und zerfällt zu kohlensaurer Baryterde. Wenn Barytwasser mit der freien Luft in Berührung kommt, so überzieht es sich mit einer Rinde von kohlensaurer Baryterde, die zuletzt zu Boden fällt, und so oft von einer neuen ersetzt wird, als noch Baryterde in der Auflösung verhanden ist. Lässt man das Barytwasser langsam gefrieren, so krystallisirt die Baryterde, und man kann auf diese Weise sehr grofse und regelmäfsige Krystalle erhalten. Das Baryterdehydrat wird auch von Alkohol aufgelöst; doch wird dazu 150- bis 120mal so viel kochender Alkohol erfordert.

Die Baryterde ist merkwürdig wegen ihres starken Ver-

einigungsstrebens zur Schwefelsäure, worin sie alle anderen Salzbasen übertrifft. Ihre Verbindung mit dieser Säure ist im Wasser gänzlich unlöslich, daher die Baryterde bei chemischen Versuchen benutzt wird, die Anwesenheit und Menge der Schwefelsäure zu bestimmen. Selbst bei Analysen schwefelhaltiger Stoffe ist sie das sicherste Mittel, die Menge des Schwefels auszumitteln. Dies geschieht, indem man den Schwefel durch Salpeter oder Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt, und diese sodann mit irgend einem Barytsalze niederschlägt.

Die Baryterde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Barium . . .	89,55 . .	1
Sauerstoff . .	10,45 . .	1

Atomgewicht 956,88 = Ba O oder $\dot{B}a$.

Das Hydrat besteht im geschmolzenen Zustande aus:

	Procente.	Atome.
Baryterde . .	89,48 . .	1
Wasser . . .	10,52 . .	1

Atomgewicht 1069,36 = $\dot{B}a\dot{H}$.

Das krystallisirte Hydrat besteht aus:

	Procente.	Atome.
Baryterde . .	45,97 . .	1
Wasser . . .	54,03 .	10

Werden diese Krystalle in einem Strom von kohlensäurefreier Luft bis zu + 100° erhitzt, so zerfallen sie nach Smith zu einem Pulver, welches aus $\dot{B}a\,\dot{H}^2$ besteht.

b) *Das Superoxyd* wird erhalten, wenn man das Metall in Sauerstoffgas verbrennt, oder wenn ätzende wasserfreie Baryterde in einer Porzellanröhre, durch welche man Sauerstoffgas leitet, geglüht wird. Das Gas wird davon gänzlich absorbirt, und wenn Sauerstoffgas aus dem offenen Ende der Röhre herausströmt, so ist die Erde beinahe schon superoxydirt. Man setzt jedoch die Operation noch eine Weile fort, um die Baryterde völlig mit Sauerstoff zu sättigen. Man muss das Sauerstoffgas zuvor über Kalihydrat leiten, um es von Kohlensäure und Wasser zu befreien, welche beide das Superoxyd zersetzen.

Das erhaltene Superoxyd hat eine schmutzig-graue Farbe Zu Pulver gerieben und mit Wasser vermischt, zerfällt es, ohne die geringste Entwickelung von Wärme, zum feinsten schnee-

weifsen Pulver. Dieses Pulver ist das Hydrat des Superoxyds. Nach Liebig und Wöhler kann es ganz leicht auf die Weise bereitet werden, dass man 1 Th. wasserfreie Baryterde in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt und nach und nach 1 Th. gepulvertes chlorsaures Kali darauf streut, wobei die Baryterde auf Kosten des Sauerstoffs im chlorsauren Kali sichtbar zu Superoxyd verbrennt. Die erkaltete Masse, die ein Gemenge von Chlorkalium mit Bariumsuperoxyd ist, wird mit Wasser ausgezogen, wobei sich das Superoxyd mit Wasser in Hydrat verwandelt, und das Chlorkalium vom Wasser aufgelöst wird. Das Superoxyd wird hierauf gut ausgepresst und in der freien Luft, ohne Hülfe von Wärme, getrocknet. — Nach de Saussure erhält man dieses Hydrat in Krystallen angeschossen, wenn man Barytwasser eine Zeit lang mit einer gröfseren Menge atmosphärischer Luft, die von Kohlensäure befreit ist, in Berührung lässt. Als Saussure auf den Boden einer grofsen Flasche eine dünne Schicht Barytwasser gegossen, die Flasche verschlossen und 3 bis 4 Wochen lang an einer Stelle stehen gelassen hatte, deren Temperatur zwischen + 2° und 10° wechselte, hatten sich Krystalle von Superoxydhydrat von 3 bis 4 Millimeter Durchmesser gebildet.

Durch seine Eigenschaft, sich mit Wasser verbinden zu können, haben wir durch dieses Superoxyd das Superoxyd des Wasserstoffs kennen gelernt. Denn wenn eine verdünnte Säure mit dem Hydrat des Superoxyds vermengt wird, so verbindet sich die Erde mit der Säure, das Wasser aber und der Sauerstoff, die zugleich abgeschieden werden, bilden die neue Verbindung. Uebergiefst man das Hydrat des Superoxyds mit einer Auflösung von gewissen Metallsalzen, z. B. salpetersaurem Manganoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd oder Nickeloxyd, so verbindet sich die Baryterde mit der Säure, und das Metalloxyd wird superoxydirt. Man kann das Bariumsuperoxyd glühen, ohne dass es zersetzt wird, aber bei einer sehr hohen Temperatur verliert es in offenen Gefäfsen einen Theil seines Sauerstoffs. Sein Hydrat hingegen wird von kochendem Wasser mit Sauerstoffentbindung zersetzt; es kann weder durch Wärme, noch unter der Luftpumpe getrocknet werden. Man erhält das Hydrat des Superoxyds in krystallinischen, seidenartigen Schuppen, wenn man in Barytwasser eine Auflösung vom Wasserstoffsuperoxyd eingiefst. Durch die Leichtigkeit, womit dieses

Hydrat in Erde zersetzt wird, hat es alkalischen Geschmack und reagirt alkalisch auf Pflanzenfarben.

Dieses und die Superoxyde der folgenden Erden sind von Thénard entdeckt; er fand, dass in ersterem das Barium mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden ist, als in der Baryterde, d. h. es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Barium	81,08 . .	1
Sauerstoff. . .	18,92 . .	2

Atomgewicht: 1156,88 = $\ddot{B}a$. Das Hydrat besteht, nach einem approximativen Versuch von Liebig und Wöhler, aus 1 At. Superoxyd und 6 At. Wasser, $\ddot{B}a\dot{H}^6$.

Schwefelbarium. Es kann auf mehrerlei Weise erhalten werden. *a*) Man bringt wasserfreie kaustische Baryterde in ein Porzellanrohr und leitet in der Glühhitze Schwefelwasserstoffgas darüber. *b*) Man erhitzt zu Pulver geriebene schwefelsaure Baryterde auf dieselbe Weise in einem Strom von Wasserstoffgas. Die Temperatur muss dabei völlig bis zum Rothglühen erhöht werden, weil das Wasserstoffgas in niedrigerer Hitze nicht darauf reducirend wirkt; z. B. bleibt die schwefelsaure Baryterde unverändert, wenn man sie dabei in einer Glaskugel über einer Spirituslampe erhitzt. Bei diesen beiden Operationen werden Wasser und Schwefelbarium gebildet. *c*) Man leitet gasförmiges Kohlensulfid über glühende Baryterde oder selbst auch über kohlensaure Baryterde. Die Baryterde entzündet sich in dem Gase des Kohlensulfids, und dabei entstehen Schwefelbarium und kohlensaure Baryterde. Bei Fortsetzung des Versuchs in guter Hitze wird dann auch die letztere zersetzt, und man erhält Schwefelbarium, Kohlenoxydgas und freien Schwefel, der sich sublimirt. *d*) Man schneidet eine feste Kohle so, das sie genau in einen hessischen Tiegel passt, bohrt dieselbe in der Mitte so aus, dass man gleichsam einen Tiegel von Kohle erhält, füllt die Höhlung darin bis zu $^3/_4$ mit Pulver von schwefelsaurer Baryterde an, verschliefst die Oeffnung mit einem aus Kohle geschnittenen Stöpsel, füllt den Thontiegel mit Kohlenstaub, setzt einen andern kleineren als Deckel darüber, und setzt ihn der Gebläsehitze vor einer Esse aus. In hinreichender Hitze wird das, was sich mit der Kohle in Berührung befindet, zu Schwefelbarium reducirt, wodurch Kohlensäuregas entsteht, welches sich

in der glühenden Höhle der Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt, welches auf Kosten der schwefelsauren Baryterde wieder in Kohlensäure übergeht und diese wiederum durch den Kohlentiegel in Kohlenoxyd, so dass sich die schwefelsaure Baryterde ununterbrochen in einer Atmosphäre von Kohlenoxydgas befindet und durch dieses durch und durch zu Schwefelbarium reducirt wird, welches in Gestalt einer grauweifsen, lose zusammengesinterten, krystallinisch-körnigen Masse zurückbleibt.

Hat man eine gröfsere Menge von Schwefelbarium aus Schwerspath zu bereiten, z. B. zur Darstellung von Baryterde, so braucht man nicht einmal einen Tiegel anzuwenden, sondern man knetet ein Gemenge von 5 Theilen Schwerspathpulver und 1 Th. Kohlenpulver mit Mehlkleister oder Leinsamenschleim zu einem steifen Teig zusammen, verwandelt diesen in cylindrische Stücke, welche, nachdem sie getrocknet worden sind, zwischen einer Schicht von Kohlen in einem guten Windofen gebrannt werden. Wenn dann der Ofen ausgebrannt ist, werden die noch glühenden Cylinder herausgenommen und zum Abkühlen in einen eisernen Topf mit Deckel gelegt.

Das Schwefelbarium ist weifs oder grauweifs. Man hat es in den Graden von Glühhitze, welchen es ausgesetzt gewesen ist, noch nicht geschmolzen erhalten. Es sintert nur zu halbkrystallinischen Körnern zusammen. Es schmeckt gleichzeitig alkalisch und hepatisch, und oxydirt sich beim Glühen sehr schwierig zu schwefelsaurer Baryterde. Glüht man bei einem analytischen Versuche schwefelsaure Baryterde mit dem Filtrum zusammen, so wird immer ein Theil davon zu Schwefelbarium reducirt, und man mag die Masse nachher glühen, wie lange man will, so entwickelt sie doch Schwefelwasserstoff, wenn man Salzsäure darauf giefst.

Es vereinigt sich mit Wasser und löst sich darin auf; aber dabei entstehen, gleichviel kalt oder siedend, nach Rose's Versuchen in Folge der Zersetzung von Wasser mehrere in Wasser lösliche Verbindungen, nämlich Baryterdehydrat, Bariumsulfhydrat, ein Oxysulfuret von Barium, und endlich auch aufgelöstes freies Schwefelbarium. Kocht man das mit Kohle reducirte und noch mit Kohle gemengte Schwefelbarium mit Wasser und filtrirt die siedend heifse Lösung in eine Flasche, welche davon ganz angefüllt und dann gleich verschlossen wird, so erhält man eine hellgelbe Auflösung, deren Farbe ei-

ner Portion Bisulfuret von Barium angehört, dessen Bildung auf Kosten der Luft stattfindet und schwierig zu vermeiden ist. Aus dieser Lösung schiefsen während der ersten 12 Stunden zuerst eine schuppige und dann eine körnige Masse an, auf die wir wieder zurückkommen werden. Die klare Lösung davon wird nachher in einer Retorte destillirt, weil sie nicht die Verdunstung in offener Luft verträgt, ohne ihre Bestandtheile zu oxydiren, bis sie einen gewissen Grad von Concentration erhalten hat. Dabei geht mit den Wasserdämpfen ein wenig Wasserstoffsulfid weg, und beim Erkalten schiefsen aus der rückständigen Flüssigkeit körnige Krystalle von wasserhaltigem Schwefelbarium an, und in der Mutterlauge bleibt Bariumsulfhydrat aufgelöst. Es ist schwierig, das so abgesetzte Schwefelbarium frei von Oxysulfuret zu erhalten.

Wasserhaltiges Schwefelbarium ist weifs und körnig, und wird in der Luft gelb in Folge der Bildung von Baryterdehydrat und Bisulfuret von Barium. Seine Lösung in Wasser ist farblos, aber sie wird in der Luft aus demselben Grunde gelb. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Schwefelbarium . .	61,04 . .	1
Wasser	39,96 . .	6

Atomgewicht 1733,33 = $\acute{B}a\dot{H}^6$. Schwefelbarium giebt mit den Sulfiden im Allgemeinen schwerlösliche Salze, ausgenommen mit Wasserstoffsulfid.

Bariumoxysulfuret. Die vorhin erwähnten schuppigen und körnigen Krystallisationen, welche sich zuerst aus der im Sieden gesättigten Lösung von Schwefelbarium in Wasser absetzen, sind zwei verschiedene Oxysulfurete, welche schwierig vollständig von einander zu scheiden sind. Dass sie aus Baryterde und Schwefelbarium zusammengesetzt sind, erkennt man ohne Schwierigkeit daraus, dass sich, wenn sie mit einer Lösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure behandelt werden, das Schwefelbarium in schwefelsaure Baryterde verwandelt, welche ungelöst bleibt, und Baryterde in der Säure auflöst, aus der sie mit Schwefelsäure niedergeschlagen werden kann, so dass die erhaltenen Quantitäten von schwefelsaurer Baryterde mit einander verglichen werden können. Die Schwierigkeit, die zuerst anschiefsenden Schuppen vollkommen von den nachher sich absetzenden Körnern zu trennen, macht inzwischen das

analytische Resultat etwas unsicher in Rücksicht auf die relative Anzahl von Atomen von Baryterde und von Schwefelbarium, welche in diesen ungleichen Krystallen enthalten sind. Durch eine Approximation hält es Rose jedoch für wahrscheinlich, dass die schuppigen $= 4\dot{Ba}\dot{H}^{10} + 3\acute{B}\dot{H}^{6}$ und die körnigen $= \dot{Ba}\dot{H}^{10} + \acute{Ba}\dot{H}^{10}$ sein können.

Es ist eine längst bekannt gewesene Erfahrung, dass eine gesättigte Auflösung von Schwefelbarium in Wasser, wenn man sie längere Zeit, z. B. ein oder zwei Monate lang in einer verschlossenen Flasche ungerührt stehen lässt, eine bedeutende Menge von ziemlich grofsen, farblosen Krystallen absetzt, die man für wasserhaltiges Schwefelbarium gehalten hat. Dieselben sind von H. Rose genauer studirt worden, der gezeigt hat, dass sie ein Bariumoxysulfuret sind. Ihre Krystallform ist nach seiner Angabe tafelartig und sie erscheinen wie Hexagondodecaëder mit stark abgestumpften Endecken. Sie bestehen aus:

	Procente.	Atome.
Schwefelbarium . .	43,60 . .	3
Baryterde	13,14 . .	1
Wasser	43,26 . .	28

Entsprechend der Formel $\dot{Ba}\dot{H}^{10} + 3\acute{Ba}\dot{H}^{6}$.

Werden diese Oxysulfurete in siedendem Wasser aufgelöst, so zersetzen sie sich; das Schwefelbarium wird auf die Weise zersetzt, dass sich die Hälfte seines Radicals auf Kosten von Wasser oxydirt zu Baryterde, während der Schwefel desselben mit Wasserstoff zu Wasserstoffsulfid zusammentritt, welches mit der andern Hälfte Bariumsulfhydrat bildet; dieses bleibt aufgelöst, während Baryterdehydrat auskrystallisirt.

Man hat in dem Manganchlorür ein gutes Mittel, um den Inhalt dieser Lösungen zu prüfen. Schwefelbarium fällt Schwefelmangan mit ziegelrother Farbe, Bariumsulfhydrat bewirkt denselben Niederschlag, aber es entwickelt aufserdem Wasserstoffsulfid, und Baryterdehydrat fällt weifses Manganoxydulhydrat. Man tropft die Barytlösung in die Lösung von dem Chlorür, wo dann ein geübtes Auge leicht entdeckt, was von jenen darin vorherrschend ist.

Höhere Schwefelungsstufen des Bariums. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Bariums sind noch nicht untersucht worden. Kocht man das Einfach-Schwefelbarium mit mehr

Schwefel, so wird dieser aufgelöst und man erhält Fünffach-Schwefelbarium, das mit dem 5ten Schwefelkalium proportional ist. Auch Baryterdehydrat, mit Schwefel gekocht, bringt diese Verbindung hervor; sie enthält aber dann zugleich unterschwefligsaure Baryterde aufgelöst. Das Fünffach-Schwefelbarium ist sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bildet nach dem Abdampfen im luftleeren Raum eine blassgelbe Salzmasse. In der Luft trübt sich seine Auflösung augenblicklich an der Oberfläche. Es besteht aus 1 At. Barium und 5 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Ba}$, und enthält 54 Procent Schwefel.

Schwefelsaure Baryterde, mit Tragantschleim zu einem steifen Teige gemacht, dann getrocknet und zwischen Kohlen geglüht, giebt den *Phosphorus Bononiensis*, der, in einem luftdicht verschlossenen Glase verwahrt, wenn er dem Tageslicht ausgesetzt war, eine Weile im Dunkeln mit einem gelblichen Scheine leuchtet.

Phosphorbarium. Es wird erhalten, wenn kaustische wasserfreie Baryterde in einem langhalsigen Glaskolben geglüht und Phosphor auf die glühende Erde geworfen wird. Es bilden sich phosphorsaure Baryterde und Phosphorbarium, die Masse schmilzt und nimmt nach dem Erkalten eine braune Farbe und metallischen Glanz an. Zu starke Hitze zerlegt wieder das Phosphorbarium, der Phosphor entweicht und die Baryterde bleibt zurück. Das Phosphorbarium zersetzt sich in Wasser und bildet unterphosphorigsaure Baryterde, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Verbindungen des Bariums mit anderen Metallen, mit Ausnahme der mit Quecksilber, sind noch nicht hervorgebracht worden. Zu den für die Darstellung von Barium angeführten Methoden kann noch folgende hinzugefügt werden, welche von Böttger angegeben worden ist. Man schüttelt ein Amalgam von Natrium mit einer vollkommen gesättigten Lösung von Chlorbarium, wobei sich ein wenig Wasserstoffgas entwickelt, aber der gröſste Theil von Natrium fällt das Barium aus und vereinigt sich direct mit dem Chlor. Das Volum des Quecksilbers vermehrt sich durch das Barium sehr bedeutend, und es wird mit Krystallkörnern von Quecksilberbarium in solcher Menge angefüllt, dass es wie erstarrt aussieht. Das Amalgam

wird sogleich herausgenommen, rasch abgetrocknet auf Löschpapier, und unter Petroleum aufbewahrt. In der Luft überzieht es sich mit einer schneeweifsen Kruste von kohlensaurer Baryterde; in reinem Wasser bildet es allmälig und unter Entwickelung von Wasserstoffgas Barytwasser, in Salmiaklösung bringt es Ammoniumamalgam hervor, und auf einem Uhrglase mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd übergossen geräth das Amalgam in Rotation, es bildet sich schwefelsaure Baryterde, die mit Heftigkeit darin ausgestofsen wird und ihre Farbe wechselt, indem sie abwechselnd mit dem Oxydul und mit dem Oxyd von Kupfer gemengt wird. Während dem bewegt sich auch die Flüssigkeit in zwei in entgegengesetzten Richtungen gehenden Wirbeln. Wenn die Bewegung abnimmt, so bekleidet sich das Amalgam mit einem moosähnlichen Auswuchs, der von dem Niederschlag gebildet wird. Diese wechselseitige Einwirkung kann $1/4$ bis $1/2$ Stunde lang dauern.

6. Strontium.

Es ist dem vorhergehenden Metalle ähnlich und wird auf dieselbe Art wie jenes dargestellt. Es sinkt in Wasser und in Schwefelsäure unter. Sein Atom wiegt 547,285 und wird mit Sr bezeichnet. Das Strontium hat zwei bekannte Oxyde, die Erde und das Superoxyd.

a) *Die Strontianerde* hat ihren Namen von Strontion in England, wo sie zuerst in Verbindung mit Kohlensäure gefunden wurde, als ein Fossil, welches man Strontianit nannte, und lange mit der nativen kohlensauren Baryterde oder dem Witherit verwechselte. Crawford und Cruikshank, besonders der letztere, vermutheten erst im Jahre 1790, dass der Strontianit eine eigene Erde enthalte, und Klaproth und Hope bewiesen dies drei Jahre später.

Die Strontianerde verhält sich zur Baryterde, wie das Natron zum Kali. Sie kommt in der Natur selten vor, und ist dann immer entweder mit Schwefelsäure oder mit Kohlensäure vereinigt.

Man erhält sie ganz auf dieselbe Weise, wie die Baryterde, rein und ätzend. Die natürliche kohlensaure Strontianerde, oder der Strontianit, wird durch Brennen mit Kohlenpulver weit leichter zerlegt, als der Witherit. Die dadurch erhaltene ätzende, wasserfreie Strontianerde ist, wie die Baryterde, unschmelzbar, und leuchtet beim Erhitzen in der Löthrohr-

flamme mit einem so blendenden Schein, dass er kaum vom Auge ertragen wird. Mit Wasser befeuchtet, erhitzt sie sich, und zerfällt zu einem weifsen Pulver, welches, wenn es sogleich mit der richtigen Menge Wassers angerührt wird, zu einer krystallinischen Masse erhärtet. Dieses ist das Hydrat der Erde, verbunden mit Krystallwasser. Es ist im Wasser auflöslich und kann in Krystallgestalt dargestellt werden, wenn man es mit 5 bis 6 Theilen Wassers kocht, noch kochendheifs filtrirt, und in einem gut verschlossenen Glasgefäfse langsam erkalten lässt, worauf kleine nadelförmige Krystalle anschiefsen. Aus der rückständigen Auflösung können, durch Abdampfen im Destillationsgefäfs, noch mehr Krystalle gewonnen werden. Diese Krystalle enthalten das Hydrat der Strontianerde mit Krystallwasser verbunden. Sie sind durchsichtig, und bilden, je nachdem die Auflösung verschieden gesättigt war, oder mehr und minder schnell abgekühlt wurde, entweder Nadeln, oder zusammengehäufte Tafeln. Sie enthalten eine grofse Menge Krystallwasser, welches sie in der Luft verlieren, während die Erde kohlensauer wird und zerfällt.

Die Strontianerde ist leichter als die Baryterde, hat auch einen weniger scharfen kaustischen Geschmack als diese, aber einen stärkeren als die Kalkerde, und ist nicht giftig, wie die Baryterde. Bei $+ 15^0$ erfordert 1 Theil krystallisirtes Strontianerdehydrat 52 Theile Wasser zu seiner völligen Auflösung. Von siedendem Wasser braucht 1 Th. krystallisirtes Hydrat nur 2,4 Theile. Im Platintiegel erhitzt, verliert das Hydrat sein Krystallwasser, schmilzt aber erst bei sehr hoher Temperatur, ohne dabei sein Hydratwasser zu verlieren. Im Thontiegel schmilzt es mit der Masse des Tiegels zu einem grünlichen Glase zusammen.

Die Strontianerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Strontium	84,55 . .	1
Sauerstoff	15,45 . .	1

Atomgewicht 647,285 = SrO oder $\dot{Sr}$.

Das Hydrat besteht aus:

	Procente.	Atome.
Strontianerde . .	85,21 . .	1
Wasser	14,79 . .	1

Atomgewicht 759,76 = $\dot{Sr}\dot{\bar{H}}$.

Das krystallisirte Hydrat besteht aus:

	Procente.	Atome.
Strontianerde . .	36,53 . .	1
Wasser	63,47 . .	10

Atomgewicht 1772,08 = $\dot{S}r\dot{H}$ + 9$\dot{H}$. In kohlensäurefreier Luft zerfällt es bei + 100° zu Pulver, welches nach Smith aus $\dot{S}r\dot{H}^2$ besteht.

Die Strontiansalze haben die Eigenschaft, die Flammen brennender Körper schön purpurroth zu färben, z. B. wenn man den Docht eines brennenden Lichts mit ein wenig Chlorstrontium bestreicht, oder Alkohol über Baumwolle verbrennen lässt, die mit diesem Salze bestreut ist. Man bedient sich dieser Erscheinung, um Strontianerde schnell von der Baryterde zu unterscheiden.

Die beste Art, diese Erden von einander zu trennen, ist mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche die Salze der Baryterde fällt, aber mit der Strontianerde ein Salz bildet, welches bei einem geringen Ueberschuss von Säure leicht auflöslich ist.

b) *Strontiumsuperoxyd.* Es ist noch nicht untersucht, ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann. Sein Hydrat wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn Strontianwasser mit dem Superoxyd des Wasserstoffs vermischt wird. Die Verhältnisse dieses Superoxyds sind denjenigen des Hydrats vom Bariumsuperoxyde gleich, aber es kann im luftleeren Raum besser getrocknet werden, obgleich nicht ohne Verlust von etwas Sauerstoff. Das Strontium nimmt darin, nach Thénard, doppelt so viel Sauerstoff als in der Erde auf. Es besteht aus 1 At. Strontium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{S}r$.

Schwefelstrontium. Es wird eben so erhalten wie das Schwefelbarium. Nach H. Rose's Versuchen wird es durch Wasser in Strontianerde und in Strontiumsulfhydrat zersetzt, aber es ist noch nicht ausgemittelt worden, ob dabei ein Oxysulfuret hervorgebracht wird. Das Einfach-Schwefelstrontium leuchtet, wenn es dem Tageslichte ausgesetzt war und in's Dunkle gebracht wird, mit einem röthlichen Schein. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Strontium	73,13 . .	1
Schwefel.	26,87 . .	1

Atomgewicht: 748,450 = SrS oder $\acute{S}r$.

Höhere Schwefelungsstufen des Strontiums. Wenn man Strontianerdehydrat mit Schwefel und Wasser kocht, und die mit Schwefel noch nicht völlig gesättigte Auflösung erkalten lässt, so setzen sich daraus, nach Gay-Lussac, gelbe, prismatische Krystalle ab, welche Zweifach-Schwefelstrontium sind. Die gelbe Auflösung enthält die höchste Schwefelungsstufe, welche nicht krystallisirt.

Verbindungen des Strontiums mit anderen Metallen als mit Quecksilber sind noch nicht hervorgebracht worden. Von Chlorstrontium und Natriumamalgam wird auf die beim Barium angeführte Weise ein Strontiumamalgam erhalten, welches dickflüssiger als das Natriumamalgam und so leicht zerstörbar ist, dass man es nach 3 Minuten herausnehmen muss, und dass es sich nach dem Abtrocknen nicht mit Sicherheit unter Petroleum aufbewahren lässt.

7. Calcium.

Es wird wie Barium dargestellt; es ist silberweifs und entzündet sich leicht an der Luft, wobei es zu Kalkerde verbrennt. Das Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam ist dickflüssig wie Platinamalgam, und überzieht sich in der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, dass die Masse fest wird. Das durch Destillation vom gröfseren Theile des Quecksilbers befreite Amalgam ist fest, hart und wird in der Luft mit einer weifsen Kalkrinde überzogen.

Das Atom des Calciums wiegt 251,9 und wird durch Ca bezeichnet. Dieses Metall hat zwei bekannte Oxyde:

a) *Die Kalkerde;* sie ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und macht einen häufigen Bestandtheil der Masse unsers Erdkörpers aus. Sie kommt niemals rein, sondern stets in Verbindung mit Säuren vor, z. B. mit Kohlensäure in der Kreide, dem Marmor, Kalkspath, Kalkstein, in den Schalen der Schalthiere; mit Schwefelsäure in den verschiedenen Arten von Gyps, mit Phosphorsäure in den thierischen Knochen, und mit Kieselsäure in vielen Mineralien.

Um die Kalkerde rein zu erhalten, braucht man blofs kohlensauren Kalk in einem Windofen zwischen Kohlen zu brennen, wobei die Kohlensäure entweicht und die Kalkerde rein

und ätzend zurückbleibt. Zu chemischem Gebrauche wendet man dazu den weifsen Marmor an, der bei den Bildhauerarbeiten abfällt, oder auch Schnecken- und Austerschalen, und im Nothfalle Bergkalk oder Kreide. Der Kalk von Schneckenschalen ist bisweilen von Schwefelcalcium, das vom Schwefel thierischer Stoffe herrührt, und von etwas phosphorsaurem Kalk verunreinigt.

In den Gewerben ist unter dem Namen gebrannter oder ungelöschter Kalk eine Art ätzende Kalkerde bekannt, die man durch Brennen des gemeinen Uebergangs-Kalksteins in besonders dazu eingerichteten Oefen erhält; allein diese Kalkerde ist unrein, mehr oder weniger grau oder gelblich von Farbe, und enthält Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, zuweilen auch etwas Talkerde und Manganoxyd.

Wenn Marmor, Kreide oder Austerschalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich, von der Asche, die sich daran hängt und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde muss man abschaben und jedes Stück entzweibrechen, weil es zuweilen der Fall ist, dass inwendig noch ein unzersetzter Kern von kohlensaurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgesondert werden muss. Die gebrannte Kalkerde wird in wohl verschlossenen Gefäfsen, am besten in verkorkten Glasflaschen, aufbewahrt. Wenn unreine Kalkarten bei zu hoher Temperatur gebrannt werden, so verbindet sich die Kalkerde genauer mit den fremdartigen Beimengungen, verliert an Aetzkraft und an Vermögen, in Wasser zu zerfallen, und wird todtgebrannt genannt.

Um der Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Aufsenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach gröfsere Hitze zur Austreibung der Kohlensäure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlensäure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Leitet man dagegen Wasserdämpfe über den Kalk, wenn das Brennen in der Retorte geschieht, so entwickelt sich die Kohlensäure weit schneller und der Kalk wird fast eben so bald durchgebrannt

als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht blofs durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlensauren Gases, bewirkt. Die Ursache davon ist, dass das kohlensaure Gas in einer andern Gasart sich leichter verflüchtigt, als wenn es die Schicht von reinem kohlensauren Gase heben muss, welches den Apparat anfüllt und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwickelung des übrigen entgegenwirkt. Dieses Verhältniss ist ganz einerlei mit dem, wenn das Wasser in einer mit Wassergas gesättigten Luft nicht mehr verdunstet, dagegen aber sich desto schneller verflüchtigt, je öfter die Luft über der Oberfläche desselben wechselt. Ich muss hierbei nochmals erinnern, dass, obgleich alle anderen Luftarten, mit Ausnahme derjenigen, welche entwickelt werden soll, ganz auf gleiche Weise, wie das Wassergas, wirken, das letztere doch den Vorzug verdient, theils wegen seiner leichten Anwendung, theils weil es sich wieder verdichtet, ohne in dem Gase eine andere Beimengung zurückzulassen, als die atmosphärische Luft, die im Wasser enthalten ist, wenn man dasselbe ungekocht in den Apparat bringt.

Will man zu chemischem Behuf eine Kalkerde haben, die vollkommen frei von Kohlensäure ist, so löscht man sie mit ein wenig Wasser, und brennt sie von Neuem sehr stark in einem bedeckten Platintiegel. Auf diese Weise erhält man sie ohne Schwierigkeit so ätzend, dass sie sich in Salpetersäure ohne das mindeste Brausen auflöst. Da jedoch die Kalkerde, welche man aus natürlichen Kalkarten erhält, niemals völlig frei von anderen Oxyden ist, z. B. von Talkerde, Eisenoxyd, selbst von ein wenig Manganoxyd und Thonerde, so bekommt man auf diese Weise keine völlig reine kaustische Kalkerde. Diese erhält man im Kleinen zu chemischen Zwekken dadurch, dass man kohlensaure Kalkerde in reiner Salpetersäure auflöst bis zu ihrer völligen Sättigung, und die Lösung mit klarem Kalkwasser vermischt oder mit ein wenig Kalkerdehydrat digerirt, wodurch die anderen Basen ausgefällt werden. Dann wird die Lösung filtrirt, mit einem Tropfen Salpetersäure vermischt, bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in einem silbernen Tiegel geglüht, bis die Salpetersäure ausgetrieben ist.

Man kann auch kohlensaure Kalkerde in reiner Salpeter-

säure auflösen, die Lösung mit wenig Kalkerdehydrat digeriren, die alkalisch reagirende Flüssigkeit filtriren, und sie dann durch kohlensaures Ammoniak, dem ein wenig kaustisches Ammoniak zugesetzt worden ist, niederschlagen und den gefällten kohlensauren Kalk auswaschen, was am leichtesten vollkommen dadurch geschieht, dass man ihn, nachdem die Mutterlauge davon abfiltrirt und gröfstentheils abgewaschen worden ist, in einem Glase mit neuem Wasser anrührt, dieses nach dem Klären davon abgiefst und neues wieder aufgiefst, bis das geklärte Wasser nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr übrig lässt. Dann nimmt man den kohlensauren Kalk auf ein Filtrum und brennt ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel, den man in einen bedeckten Thontiegel eingesetzt hat, in einem guten Windofen in einer, eine gute Stunde lang fortgesetzten Weifsglühhitze, wobei die Kalkerde kohlensäurefrei und in einem zusammenhängenden Klumpen zurückbleibt. Wird der kohlensaure Kalk auf diese Weise aus Chlorcalcium niedergeschlagen, so erhält man ihn nicht völlig frei von Spuren dieses Salzes, weil die gefällten Körner eine kleine Portion von der Mutterlauge einschliefsen, die nicht ausgewaschen werden kann.

Die reine Kalkerde ist weifs und fühlt sich in Stücken leicht an, wiewohl ihr specifisches Gewicht 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, ätzenden Laugengeschmack, und, wenn sie mit Wasser übergossen wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Zum Wasser hat sie eine starke Verwandtschaft; wenn man gebrannten Kalk damit übergiefst, zischt er, als ob man Wasser auf heifsen Sand gösse, und zerfällt zu einem weifsen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Man hat das Kalkhydrat gelöschten Kalk, zum Unterschiede von ungelöschtem, genannt, worunter man im gemeinen Leben ätzende und wasserfreie Kalkerde versteht. Uebergiefst man sie mit mehr Wasser, als zu ihrem Löschen erfordert wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen, zusammenhängenden Masse. — In der Luft zerfällt der gebrannte Kalk allmälig, während er Feuchtigkeit und Kohlensäure an sich zieht, mit welcher letztern er langsamer als die Baryt- und Strontianerde gesättigt wird. Man nennt ihn dann zerfallenen

Kalk. Der Unterschied zwischen dem gelöschten und zerfallenen Kalk liegt darin, dass der erstere aus Kalkerdehydrat besteht, der letztere aber ein Gemenge aus Kalkerdehydrat und kohlensaurer Kalkerde ist, welches um so mehr von der letztern enthält, je älter es ist.

Das Kalkerdehydrat wird ebenfalls, jedoch in weit geringerer Menge als die beiden vorhergehenden Erden, in Wasser aufgelöst. Ein Theil Kalkerde erfordert 450 bis 520 Theile Wasser zu seiner vollkommenen Auflösung. Der Unterschied zwischen seiner Auflöslichkeit im kalten und warmen Wasser ist wenig untersucht. Dalton hat aber gezeigt, dass kaltes Wasser eine gröfsere Menge davon auflöse, als warmes. Nach seiner Angabe würden zur Auflösung eines Theils wasserfreier Kalkerde 1270 Th. kochendes Wasser und nur 778 Theile + 15° warmes Wasser erforderlich sein; daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser, wenn man es aufkocht.

Eine Auflösung von Kalkerdehydrat in Wasser nennt man Kalkwasser. Es überzieht sich in der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, was sich so lange wiederholt, bis die Kohlensäure der Luft den ganzen Kalkgehalt der Auflösung niedergeschlagen hat, ganz so wie beim Baryt- oder Strontianwasser. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein und lässt es dann langsam abkühlen, so schiefst die Kalkerde daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Gay-Lussac hat gefunden, dass, wenn man Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, das Kalkerdehydrat in regelmäfsigen sechsseitigen Prismen krystallisirt. Ob es Krystallwasser enthält, ist unbekannt.

Zur Kieselsäure hat die Kalkerde starke Verwandtschaft, und schlägt sie aus ihrer Auflösung in ätzendem Alkali nieder. Das Kalkhydrat verbindet sich sogar mit feinem und gröberem Quarzsande, wenn die Erde ungelöscht damit vermengt und dann mit Wasser übergossen wird. Sie erhärtet dabei zu einer steinartigen Masse, die man Mörtel nennt. — Das Kalkwasser löst verschiedene Metalloxyde auf, namentlich die von Blei und Quecksilber.

Die Kalkerde unterscheidet sich von den übrigen Erden charakteristisch dadurch, dass sie mit der Chlorwasserstoffsäure ein sehr zerfliefsliches Salz (Chlorcalcium) bildet, und dass sie

mit Schwefelsäure ein voluminöses, in Wasser schwerauflösliches Salz (Gyps) hervorbringt.

Die Kalkerde wird im gemeinen Leben, in Fabriken und Künsten zu unzählig vielen Dingen angewandt. Am häufigsten benutzt man sie als Mörtel und zum Düngen der Aecker. Im letztern Falle wirkt sie jedoch nicht als Nahrungsmittel für die Gewächse, sondern nur dadurch, dass sie die in der Erde enthaltenen organischen Ueberreste schnell zerlegt, und diese dadurch für den Vegetationsprocess tauglicher macht.

Die Kalkerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Calcium . .	71,583 . .	1
Sauerstoff .	28,417 . .	1

Atomgewicht 351,9 = Ca O oder $\dot{C}a$.

Das Hydrat der Kalkerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kalkerde . .	75,77 . .	1
Wasser . . .	24,23 . .	1

Atomgewicht 464,38 = $\dot{C}a\dot{\bar{H}}$.

In ihren Verwandtschaften steht sie meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber stets dem Ammoniak und der Talkerde vor.

b) *Das Superoxyd.* Ob dieses auf trockenem Wege erhalten werden kann, ist unbekannt. Man erhält das Hydrat des Superoxyds, wenn in eine Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd Kalkwasser in kleinen Portionen getröpfelt wird, wobei nach einigen Augenblicken sich glänzende, kleine Schuppen abscheiden. Wird viel Kalkwasser auf einmal zugesetzt, so schlägt es sich in Form eines weifsen Pulvers nieder. Es wird von selbst zersetzt, wenn es unter Wasser gelassen wird, und diese Zersetzung wird sehr befördert, wenn man es erwärmt. Beim Trocknen im luftleeren Raume wird es gröfstentheils zersetzt. Nach Thénard ist das Calcium darin mit doppelt so viel Sauerstoff, wie in der Kalkerde, verbunden; es besteht aus 1 At. Calcium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{C}a$.

Schwefelcalcium. Dieses wird eben so gewonnen, wie das Schwefelbarium. Auf trockenem Wege erhält man nur das Einfach-Schwefelcalcium. Es ist ein weifser, in's Röthliche zie-

hender Körper, der in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und auch von demselben gar nicht verändert wird, wenn er auch sehr lange darunter aufbewahrt wird. Die Auflösung in Wasser ist farblos, schmeckt hepatisch und zugleich alkalisch. Im luftleeren Raum abgedampft, bleibt das Schwefelcalcium in weifsen Krystallen auf den Wänden des Gefäfses zurück. Nach H. Rose's Versuchen wird das Schwefelcalcium durch Wasser auf dieselbe Weise zersetzt wie Schwefelbarium, so dass die Lösung davon Calciumsulfhydrat enthält mit sehr wenig Schwefelcalcium und Kalkerde, während der gröfste Theil der neu gebildeten Kalkerde mit dem unangegriffenen Schwefelcalcium gemengt zurückbleibt. Man sieht jedoch kein Zeichen von einem so gebildeten Kalkerdehydrat, wenn das Schwefelcalcium durch Glühen von kaustischer Kalkerde in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bereitet worden ist. Ist der Kalk dazu durch Brennen von Marmor dargestellt worden, so behält das Schwefelcalcium die Form der Marmorkörmer, und dasselbe kann in einer verschlossenen Flasche monatelang unter Wasser stehen, ohne dass man erkennt, dass sich Kalkerdehydrat gebildet habe. Es wäre eine Möglichkeit, dass die Gegenwart von Kohle in dem durch Kohle aus schwefelsaurer Kalkerde reducirten Schwefelcalcium einen katalytischen Einfluss auf die Zersetzung des Wassers ausüben kann, der bei ihrer Abwesenheit nicht stattfindet.

Die Lösung vom Calcium-Sulfhydrat lässt, wenn man sie im luftleeren Raum über kaustischem Kali verdunstet, ein weifses, krystallinisches, wahrscheinlich wasserhaltiges Schwefelcalcium zurück, während Wasserstoffsulfid weggeht.

Das Einfach-Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln wie das Schwefelbarium. Es wurde daher vormals Canton's Phosphor genannt.

Das Schwefelcalcium besteht aus:

	Procente.	Atome.
Calcium . . .	55,6 . .	1
Schwefel. . .	44,4 . .	1

Atomgewicht = 453,06 = CaS oder $\acute{Ca}$.

Calciumbisulfuret. Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die mit Schwefel noch nicht ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, roth-

gelbe, nadelförmige, 4- oder 6seitige Prismen daraus ab, welche sich, nach dem Trocknen im luftleeren Raum, in der Luft unverändert erhalten. Sie schmecken scharf alkalisch und hepatisch. Im feuchten Zustand oxydiren sie sich. Diese Krystalle sind, nach Herschel, *Zweifach-Schwefelcalcium*, bestehend aus 1 Atom Calcium und 2 At. Schwefel, $\overset{''}{Ca}$. Es enthält 3 Atome Krystallwasser, $\overset{''}{Ca}\,\dot{\bar{H}}^3$, welches 33,89 Proc. ausmacht, und beim gelinden Erhitzen im luftleeren Raum ausgetrieben werden kann, wobei das Zweifach-Schwefelcalcium als ein weifses Pulver zurückbleibt. Die Krystalle erfordern 400 Th. Wasser von + 16° zur Auflösung; weniger kochendheifses. Man soll eine gröfsere Menge von Krystallen erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Schwefel und Kalk erkalten lässt.

Calciumquintisulfuret. Wird kaustische Kalkerde, oder besser Einfach-Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst sich so viel Schwefel auf, bis das Calcium mit 5mal so viel Schwefel wie im Einfach-Schwefelcalcium verbunden ist, das heifst: es entsteht *Fünffach-Schwefelcalcium*. Wendet man kaustische Kalkerde an, so enthält die Auflösung aufserdem Zweifach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaure Kalkerde. Man bedient sich dieser Auflösung bei den Bleichereien zum Beuchen, da sie wohlfeiler ist als Pottaschenlauge. Dieses Schwefelcalcium ist in Alkohol löslich; es kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trocknet im luftleeren Raum zu einer schön gelben Masse ein. Bei der trockenen Destillation geht Schwefel weg, und es bleibt Einfach-Schwefelcalcium zurück.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Calcium . . .	20,03 . .	1
Schwefel . .	79,97 . .	5

Atomgewicht 1257,73 = CaS^5 oder $\overset{'''''}{Ca}$.

Calciumoxysulfuret wird nach H. Rose's Versuchen erhalten, wenn man das durch Reduction von schwefelsaurer Kalkerde mit Kohlenpulver erhaltene Schwefelcalcium mit vielem Wasser kocht, die Lösung siedend heifs filtrirt und die

klare Lösung in einer Retorte destillirt, bis der gröſsere Theil davon übergegangen ist. Dabei geht mit den Wasserdämpfen viel Wasserstoffsulfid weg, und aus der erkaltenden Flüssigkeit schieſst schwefelsaure Kalkerde an, von der man das Liquidum abgieſst und dieses noch weiter in der Retorte concentrirt, bis nur noch eine geringere Menge davon übrig ist, aus der dann beim Erkalten goldgelbe Nadeln anschieſsen, welche nach seiner Analyse aus 1 Atom Quintisulfuret, 5 Atomen Kalkerde und 20 Atomen oder 42,51 Proc. Wasser bestehen $= CaS^5 + 5\dot{C}a + 20\dot{H}$.

Phosphorcalcium. Wenn man auf Kalkerde, die man in einem langhalsigen Kolben über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, Phosphor in kleinen Stücken wirft, so entsteht ein Gemenge von phosphorsaurer Kalkerde und Phosphorcalcium. Die Erde schwillt auf und wird chocoladebraun; man setzt einen Ueberschuss von Phosphor zu, welchen man bei gelinder Hitze abdestillirt. Wenn die Hitze zu hoch steigt, so ändern sich die Verwandtschaften. Der Phosphor entweicht und nur die Kalkerde bleibt zurück. — Das Phosphorcalcium zersetzt das Wasser mit groſser Leichtigkeit und entbindet Phosphorwasserstoffgas unter Bildung von unterphosphorigsaurer Kalkerde. Man muss es nicht mit nassen Händen berühren, denn es entzündet sich dann leicht und brennt. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, giebt es selbstentzündlichen Phosphoswasserstoff in groſser Menge und bietet eine leichte Methode dar, sich groſse Quantitäten dieses Gases zu verschaffen.

Calciumcarburet. Hare hat angegeben, dass wenn man essigsaure Kalkerde oder ein Gemenge von Kalkerde und Zucker in einem bedeckten Gefäſse bei strengem Feuer verkohlt und die schwarze Masse zwischen ein Paar Kohlenspitzen erhitzt, aus denen sich eine starke Grove'sche elektrische Säule in einer sauerstofffreien Gasart entladet, die Kalkerde zu einem Carburet von Calcium reducirt wird, welches in Gestalt einer grauen Masse zurückbleibt, die unter dem Polirstahle in metallglänzende Schuppen zerfällt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure ziehen keine Kalkerde daraus aus, aber von Königswasser wird sie langsam aufgelöst und die Lösung enthält Kalkerde. Wurden Kalkerde und Quecksilbercyanid zu gleichen Gewichten erhitzt und dann auf dieselbe Weise behandelt, so wurde eine graue Metallmasse erhalten, die weniger Kohlenstoff

enthielt, sich in der Luft oxydirte, und in Wasser ein riechendes Gas entwickelte.

Calcium tritt häufig in kleinen Quantitäten als ein Bestandtheil des Roheisens auf, aber im Uebrigen kennt man keine Verbindungen desselben mit anderen Metallen, als mit Quecksilber. Es giebt auf nassem Wege kein Amalgam, wie die beiden vorhergehenden.

8. Magnesium.

Dieses Metall wurde, mit Quecksilber verbunden, zuerst von H. Davy dargestellt, dem es aber nicht glückte, dasselbe quecksilberfrei zu erhalten. Bussy, welcher später versuchte, dasselbe nach der Methode zu reduciren, nach welcher Wöhler die Radicale einiger der folgenden Erden hergestellt hatte, nämlich durch Zersetzung der wasserfreien Chlorverbindung mit Kalium, erhielt es in reinem Zustand. Nach Liebig verfährt man hierbei am besten folgendermafsen: Man bereitet sich wasserfreies Chlormagnesium, indem man eine Auflösung von Salmiak und eine Auflösung von Talkerde in Chlorwasserstoffsäure, zu gleichen Theilen mit einander vermischt, zur Trockne abdampft, und das trockene Gemenge nach und nach in einen glühenden Platintiegel einträgt, in welchem man es so lange zu erhitzen fortfährt, bis aller Salmiak vertrieben ist, und die Masse ruhig fliefst. Nach dem Erkalten ist sie farblos, durchscheinend, blättrig-krystallinisch; sie ist wasserfreies Chlormagnesium. — Auf den Boden einer geraden, an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück erbsengrofse Kugeln von Kalium, und darüber Stücke von Chlormagnesium. Diese werden über glühenden Kohlen erhitzt, so dass sie eben zu schmelzen anfangen, und in diesem Augenblick neigt man die Röhre, so dass das geschmolzene Kalium zwischen das Chlormagnesium fliefst, wo dann das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gebracht, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst, und das reducirte Magnesium in Gestalt gröfserer oder kleinerer geschmolzener Kügelchen abscheidet.

In Verbindung mit Quecksilber kann man das Magnesium auch durch die Einwirkung der Elektricität erhalten. In dieser

Absicht muss man ein Gemenge von einem Talkerdesalz mit Talkerdehydrat bereiten, weil für sich dieses letztere in dem Wasser, womit es angerührt wird, fast ganz unlöslich ist. Das Magnesium vom Quecksilber zu befreien, ist viel schwieriger, als bei den vorhergehenden Metallen, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verflüchtigt ist.

Das Magnesium ist silberweifs, stark glänzend, und lässt sich hämmern und feilen. Es ist sowohl in der Luft, als in kaltem und warmen Wasser unveränderlich. Mit Chlorkalium als Fluss bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sich die einzelnen Kugeln bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst den schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit grofsem Glanz zu Talkerde. Geschieht dies auf Glas, so entsteht unmittelbar auf der Stelle, wo das Metall lag, ein schwarzbrauner Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Das Atom des Magnesiums wiegt 158,352, und wird mit Mg ausgedrückt *). Das Magnesium hat nur ein einziges Oxyd, nämlich:

Die Talkerde. Im Anfange des vorigen Jahrhunderts verkaufte man in Rom ein weifses Pulver, unter dem Namen *Magnesia alba*, das alle Krankheiten heilen sollte. Zehn Jahre nachher fand man, dass sich dieses Pulver, welches man für Kalkerde hielt, aus dem Bittersalz ziehen lasse, und 1755 bewies Black, dass es eine eigene Erdart sei. Sie wird bald Magnesia, bald Bittererde, bald Talkerde genannt; das letztere, weil sie einen Bestandtheil des Talkes ausmacht. Sie kommt weniger häufig, als die Kalkerde, aber doch in allen drei Naturreichen vor.

Man erhält sie aus der schwefelsauren Talkerde, die gewöhnlich englisches oder Bittersalz genannt, und aus einigen

*) Das Magnesium hat von verschiedenen Chemikern verschiedene Namen erhalten. Humphry Davy nannte es Magnium, um es nicht mit Manganesium zu verwechseln, welcher Name nach der älteren Nomenclatur dem Mangan (*Manganium*) gegeben wird. Einige deutsche Chemiker haben es sogar Talcium nennen wollen.

Quellen in England und Deutschland im Ueberflusse gewonnen wird. Man löst 1 Theil schwefelsaure Talkerde in 6 Theilen kochendem Wasser auf, und vermischt die filtrirte, noch heifse Auflösung mit einer ebenfalls kochendheifsen Auflösung von 1 Theil reinem, kieselfreiem, kohlensaurem Kali in 4 Theilen reinem Wasser. Dabei entsteht ein Niederschlag, welcher abgesondert, gewaschen und getrocknet wird. Er besteht aus kohlensaurer Talkerde, und in der Auflösung bleibt schwefelsaures Kali zurück. Die Fällung muss bei Siedehitze geschehen, weil sonst die für die Talkerde zu grofse Menge der Kohlensäure des Kali's einen grofsen Theil davon aufgelöst hält. Der erhaltene Niederschlag wird bis zum Glühen erhitzt, wobei er seine Kohlensäure fahren lässt, und die Talkerde als ein weifses Pulver rein zurückbleibt. Sie ist für sich gänzlich unschmelzbar, selbst im Brennpunkte des Brennspiegels, und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Mit Wasser zu einer Kugel geformt und darauf hart und lange gebrannt, wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunkeln gegen eine warme Eisenplatte streicht.

Die reine Talkerde erhitzt sich nicht mit Wasser, verbindet sich aber damit in fester Gestalt. Die Talkerde ist, wie die Kalkerde, in kaltem Wasser leichter auflöslich, als in kochendem. Nach Fife werden 36000 Theile kochendes Wasser erfordert, um 1 Theil gebrannte Talkerde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Theilen Wasser von + 15° auflösen lässt. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2,3. Ihre alkalische Reaction ist schwach, aber deutlich. Das Hydrat der Talkerde kommt in der Natur in weifsen, glänzenden Schuppen krystallisirt vor; man hat es in Nordamerika bei Hoboken, und in Europa auf den Orkney-Inseln, an beiden Stellen in Serpentin, gefunden. Es zieht keine Kohlensäure aus der Luft an. Umgekehrt verhält sich in dieser Hinsicht das künstliche Hydrat zufolge seines pulverförmigen Zustandes.

Mit Säuren bildet sie sehr bitter, widerlich schmeckende Salze, woher sie auch den Namen Bittererde erhalten hat. Von anderen Erden zeichnet sie sich hauptsächlich durch die Eigenschaft aus, mit Schwefelsäure ein leichtlösliches, neutrales, bitteres Salz zu geben, wogegen die anderen alkalischen Erden schwerlösliche, und die eigentlichen Erden süfse oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure bilden. Ein charakteristi-

sches Kennzeichen für die Talkerde ist, dass, wenn man sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt, eintrocknet und, z. B. in der Löthrohrflamme, stark glüht, sie nach dem Erkalten rosenroth wird.

Die Talkerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Magnesium . .	61,29 . .	1
Sauerstoff . .	38,71 . .	1.

Atomgewicht 258,352 = $\dot{M}g$.

Das Talkerdehydrat besteht aus:

	Procente.	Atome.
Talkerde . . .	69,68 . .	1
Wasser . . .	30,32 . .	1

Atomgewicht 370,83 = $\dot{M}g\dot{H}$.

In den Graden ihrer Verwandtschaft wetteifert sie mit dem Ammoniak, welches bisweilen von ihr ausgetrieben wird, dagegen aber umgekehrt auch die Talkerde zum Theil niederschlägt. Ammoniak und Talkerde bilden aufserdem mit den meisten Säuren häufig Doppelsalze. — Die Talkerde wird viel in der Medicin benutzt.

Schwefelmagnesium. Es ist sehr wenig bekannt. Durch Schmelzen von Schwefel mit Magnesium oder mit Talkerde bekommt man es nicht, denn der Schwefel geht bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Hitze fort und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man reine Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge vor sich. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von anderen Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelbarium, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Barium sich mit dem Sauerstoff und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und niederschlägt. Die beste Art, auf nassem Wege Schwefelmagnesium zu bereiten, besteht darin, dass man Talkerdehydrat in Wasser vertheilt und einen Strom von Schwefelwasserstoff hineinleitet, bis ein Theil der Erde aufgelöst ist. Man filtrirt alsdann die Auflösung und bringt sie in einer Retorte zum Kochen. Indem der nicht zersetzte Schwefelwasserstoff entweicht, schlägt sich eine weifse, schleimige Masse nieder, welche Schwefelmagnesium ist. Auch erhält man dasselbe, wenn man eine

kochende Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer Auflösung von Kalium-Sulfhydrat vermischt. Es enthält in diesem Zustande eine nicht bestimmte Quantität chemisch gebundenes Wasser; Säuren lösen dasselbe augenblicklich und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Magnesium . .	44,05 . .	1
Schwefel. . .	55,95 . .	1

Atomgewicht 359,517 = MgS oder $\acute{M}g$.

Die Eigenschaften des gelben Schwefelmagnesiums, welches man in aufgelöster Form erhält, wenn man das Fünffach-Schwefelbarium mit schwefelsaurer Talkerde fällt, sind noch nicht untersucht.

Verbindungen des Magnesiums mit Metallen sind nicht studirt. Das Magnesium ist sehr häufig im Gusseisen enthalten. Löst man dieses in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf, so bleibt der gröfste Theil vom Magnesium in dem kohligen Rückstande, aus dem Säuren dasselbe nicht eher ausziehen, als bis die kohlige Masse in offener Luft stark geglüht worden ist. Es sieht also aus, als hätte das Eisen Magnesiumcarburet enthalten, welches durch Säuren nicht zerstört wird, aber durch Glühen in offener Luft oxydirt werden kann. Nach Klauer kann man ein Amalgam von Magnesium erhalten, wenn man zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Talkerde Pulver von demselben Salz mengt, so dass die Masse breiförmig wird, und diese mit Natriumamalgam schüttelt, bis das Natrium sich aufgelöst hat, worauf das Amalgam, wenn man es in Wasserstoffgas destillirt, Magnesium zurücklässt. Nach Böttger wird kein solches Amalgam erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlormagnesium mit Natriumamalgam schüttelt.

9. Aluminium.

Der Name dieses Metalls kommt von Alumen, der lateinischen Benennung des Alauns, eines Doppelsalzes aus Thonerde, Kali und Schwefelsäure.

Nach vielen missglückten oder nur unvollständig geglückten Versuchen, theils von Davy, theils von mir und von Oersted, gelang es endlich Wöhler, dieses Metall isolirt

darzustellen. Oersted hatte entdeckt, dass, wenn man über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohlenpulver in der Glühhitze Chlorgas leitet, ein wasserfreies Chloraluminium entsteht, welches bis dahin noch nicht bekannt gewesen war. Aus diesem Chloraluminium, indem er es mit Kalium erhitzte, schied Wöhler das Aluminium ab. Der Versuch kann nicht in einem Glasgefäfse vorgenommen werden, weil die Reduction von einer sehr heftigen Feuerentwickelung begleitet ist. Am besten eignet sich dazu ein kleiner Porzellantiegel oder ein Platintiegel, dessen Deckel man hierbei mittelst eines Drahtes befestigen muss. Auf den Boden des Tiegels legt man einige, von anhängendem Steinöl wohl befreite, Stücke von kohlenstofffreiem Kalium und bedeckt diese mit, dem Volumen nach, ungefähr gleich viel Chloraluminium-Stückchen. Hierauf erhitzt man den, mit seinem Deckel fest bedeckten Tiegel über der Weingeistlampe, anfangs gelinde, wenn er von Porzellan ist, damit er nicht bei der im Innern vor sich gehenden Feuerentwickelung springe, und dann stärker, bis letztere vorbei ist, was noch lange vor dem Glühen eintritt. Der Moment der Reduction giebt sich durch ein Geräusch und durch plötzliches Erglühen der Wände des Tiegels zu erkennen. Mit den Quantitäten der beiden sich zersetzenden Stoffe muss man es so einrichten, dass weder so viel Kalium vorhanden ist, dass die reducirte Masse alkalisch wird, noch so viel überschüssiges Chloraluminium, dass man davon im Moment der Reduction sich verflüchtigen sieht. — Die reducirte Masse ist in der Regel völlig geschmolzen und schwarzgrau. Man lässt den Tiegel vollkommen erkalten und wirft ihn alsdann in ein grofses Glas voll Wasser, worin sich die Salzmasse, unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases, auflöst und dabei ein graues Pulver abscheidet, das bei näherer Betrachtung, besonders im Sonnenscheine, als aus lauter kleinen Metallflittern bestehend erscheint. Nachdem es sich abgesetzt hat, giefst man die Flüssigkeit ab, bringt es auf ein Filtrum, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es. Es ist das Aluminium.

In diesem Zustande bildet das Aluminium ein graues Pulver, sehr ähnlich dem Pulver von Platin; meist bemerkt man darin auch nach dem Trocknen gröfsere metallglänzende Flitter, und zuweilen auch kleinere, etwas zusammenhängende, wie schwammige Massen von mattem, zinnweifsem Metallglanz. Un-

ter dem Polirstahl nimmt auch das Pulver sehr leicht vollkommen zinnweifsen Metallglanz an, und in einem Achatmörser gerieben, lässt es sich etwas zusammendrücken, und bildet dann gröfsere, metallglänzende Flitter. In diesem pulverförmigen Zustand leitet das Aluminium so wenig die Elektricität, dass es, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen Paare angewendet, die Wirkung gänzlich unterbricht, wiewohl nicht zu bezweifeln ist, dass es im zusammenhängenden Zustande ein besserer Leiter sein werde. — Bei einer Hitze, wobei Roheisen schmilzt, ist es nicht schmelzbar.

Erhitzt man das Aluminium bis zum Glühen an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit grofsem Glanze zu weifser Thonerde. Streut man das pulverförmige Metall in eine Lichtflamme, so bildet jedes Stäubchen einen sprühenden Funken, eben so glänzend wie verbrennendes Eisen. In reinem Sauerstoffgase verbrennt es mit einem Glanze, den das Auge kaum zu ertragen vermag, und mit einer so starken Wärmeentwickelung, dass die dabei entstehende Thonerde wenigstens theilweise schmilzt, und eine solche Härte annimmt, dass sie nicht blofs Glas ritzt, sondern dasselbe schneidet. Um sich zu entzünden, muss indessen das Aluminium, selbst im Sauerstoffgase, bis zum Glühen erhitzt werden.

In Wasser oxydirt sich das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und Wasser kann von darin liegenden, blanken Aluminiumblättchen abdunsten, ohne dass letzteres seinen Glanz verliert. Erwärmt man aber das Wasser bis fast zum Kochen, so fängt das Metall an, schwach Wasserstoffgas zu entwickeln, was selbst nach dem Erkalten noch längere Zeit fortdauert, endlich aber wieder ganz aufhört. Jedenfalls geht diese Oxydation nur äufserst langsam vor sich; dagegen löst sich das Metall in verdünnten Säuren unter Wasserstoffgas-Entwickelung schnell auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nur beim Erhitzen aufgelöst. In den Auflösungen der kaustischen Alkalien, selbst in Ammoniak, löst es sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ganz leicht auf, und das Ammoniak behält dabei die gebildete Thonerde aufgelöst, von der es, wenn sie ihm schon fertig gebildet dargeboten wird, nur Spuren aufzulösen vermag. Wegen dieser Auflöslichkeit des Aluminiums in kaustischen Alkalien ist es bei der Darstellung desselben nothwendig, keinen Ueberschuss von

Kalium anzuwenden, weil sich sonst mit dem Kalium zugleich Aluminium unter Wasserstoffgas-Entwickelung auflösen würde. Auch muss man, um so viel wie möglich die Einwirkung von möglicherweise gebildetem Kali zu vermeiden, die reducirte Masse mit einer grofsen Menge Wasser auf einmal behandeln.

Das Atom des Aluminiums wiegt 171,166; indessen kennt man bis jetzt noch keine Verbindungen, in welchen es anders als zu einem Doppelatom enthalten wäre. Dieses bezeichnen wir mit Al, und sein Gewicht ist 342,332.

Wir kennen bis jetzt nur ein einziges Oxyd von diesem Metall, nämlich die

Thonerde. Diese Erde ist eine der häufigsten Bestandtheile unsers Erdballs. Man findet sie zuweilen in ungebundenem Zustande und krystallisirt; dieses Mineral wird Corund genannt. Ist sie dabei durchsichtig und gefärbt, so bildet sie zwei Edelsteine, den Rubin und den Saphir. Sie kommt ferner mit Kali und Kieselsäure in den gewöhnlichsten Gemengtheilen des Granits und Gneises, dem Feldspath und dem Glimmer, so wie in einer sehr grofsen Anzahl anderer Mineralien vor.

Aus dem Alaun wird sie auf folgende Art bereitet: Gewöhnlicher Alaun wird in kochendem Wasser aufgelöst und einige Male nacheinander umkrystallisirt, um ihn von einem geringen Gehalt an Eisenoxyd zu befreien, welches ihm hartnäckig anhängt. Eine Probe, dass der Alaun eisenfrei sei, ist, dass er sich klar und ohne Rückstand in einer Lauge von kaustischem Kali auflöst. Enthält er Eisenoxyd, so setzt sich dasselbe sogleich, oder nach einigen Stunden in gelben Flocken ab. Der gereinigte Alaun wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, und die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf etwas kohlensaures Kali im Ueberschuss zugesetzt wird, womit die Flüssigkeit gelinde digerirt wird, um ein basisches Salz von Thonerde und Schwefelsäure zu zersetzen, welches anfangs vom Alkali niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen und wohl ausgewaschen, worauf er in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann, nachdem die Flüssigkeit, wenn sie nicht klar war, filtrirt worden ist, mit kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak ausgefällt wird. Der Grund dieses letztern Verfahrens ist, dass sich die Thon-

erde, wenn sie mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali gefällt wird, mit einem nicht unbedeutenden Antheile des Salzes verbindet, welches dann nicht mehr mit Wasser ausgezogen werden kann. Fällt man dagegen die Alaunauflösung sogleich mit Ammoniak, so ist der Niederschlag ein basisches Salz, aus welchem das Ammoniak nicht alle Schwefelsäure ausziehen vermag. Auch der Niederschlag aus der Chlorwasserstoffsäure ist ein basisches Salz, wenn nicht ein Ueberschuss von Ammoniak zugesetzt wird. Der erhaltene Niederschlag ist sehr voluminös und erfordert ein sehr lange fortgesetztes Auswaschen, um ihn von allen Antheilen der Flüssigkeit zu befreien, aus welcher er gefällt wurde; beim Trocknen schrumpft er bis zu wenigen Procenten vom Volumen der feuchten Masse zusammen. Er ist nun das Hydrat der Thonerde, welches beim Glühen reine Thonerde liefert. 100 Th. Alaun geben nur $10\frac{2}{3}$ Th. Thonerde.

In Frankreich bereitet man eine Art von Alaun, der aus Schwefelsäure, Ammoniak und Thonerde besteht; dieses Salz braucht man blofs in einem Platintiegel so lange zu glühen, bis es nichts mehr am Gewichte verliert, um reine Thonerde zu erhalten.

Die reine Thonerde ist weifs, in Pulvergestalt leicht und locker. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, hängt sich aber an die Zunge an, und wirkt etwas zusammenziehend auf dieselbe. In der Hitze, welche das in die Flamme einer Weingeistlampe geblasene Sauerstoffgas giebt, schmilzt sie langsam zu einer klaren, farblosen Kugel. Die geschmolzene Thonerde ist nach Gaudin dünnflüssig und kann nicht, wie die geschmolzene Kieselsäure, in Fäden ausgezogen werden. Sie erstarrt krystallinisch. Kleinere Kugeln bekommen dabei Facetten und verwandeln sich in einen kleinen Krystall. Die gröfseren bekommen nur krystallinische Durchgänge und dadurch einen blättrigen Bruch. Sie ist so hart, dass scharfe Ecken Glas schneiden. Wird sie während des Schmelzens mit sehr wenig chromsaurer Thonerde versetzt, so färbt sich die geschmolzene Masse mehr oder weniger tief roth, je nach dem Zusatz, und sie stellt dann künstlichen Rubin dar. Das specifische Gewicht der nativen Krystalle der Thonerde ist 3,9 bis 3,97.

Sie ist im Wasser völlig unauflöslich, ob sie gleich eine starke Verwandtschaft zu ihm hat, und selbst im getrockneten

Zustande sehr viel Wasser enthält, welches sie erst durch Glühen verliert. Die geglühete wasserfreie Thonerde condensirt die Feuchtigkeit aus der Luft in weit höherem Grade, als andere Erden, so dass sie bei feuchtem Wetter bis 15 Procent an Gewicht zunimmt. Auf dieser Eigenschaft der Thonerde, das Wasser leicht einzusaugen und lange an sich zu behalten, beruht ihr wohlthätiger Einfluss auf die Ackererde, welche dadurch der Trockenheit der Luft besser widersteht, und das zum Gedeihen der Gewächse erforderliche Wasser an sich hält.

Das Hydrat der Thonerde, so wie es durch die Fällung mit Ammoniak aus Chloraluminium erhalten wird, ist in feuchtem Zustande weifs, wird aber beim Trocknen durchscheinend und dann bisweilen gelblich, welches indessen von eingemengten organischen Materien herrührt, zu welchen die Erde grofse Verwandtschaft hat, und in diesem Falle schwärzt sich auch die Erde beim ersten Einwirken der Hitze, wenn sie geglüht wird. Diese Verwandtschaft des Thonerdehydrats ist so grofs, dass, wenn man sie mit Auflösungen von Pflanzenfarben digerirt, sie sich mit der Farbe verbindet und dieselbe ganz aus der Flüssigkeit fällt, wenn die Menge des Hydrats hinreichend war. Auf dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats beruht die Bereitung von Lackfarben, deren ich in der vegetabilischen Chemie erwähnen werde. Das Thonerdehydrat wird, besonders so lange es noch feucht ist, leicht von Säuren aufgelöst. Nach dem Trocknen geschieht dies etwas schwieriger. Das Hydrat der Thonerde kommt auch, als eine Seltenheit, im Mineralreiche vor. Es ist in Nordamerika gefunden worden, und bildet eine weifse, halbdurchscheinende, nicht krystallisirte Materie, ähnlich erstarrten Tropfen. Man hat es in der Mineralogie Gibbsit genannt. Eine andere Art davon, der Diaspor, findet sich in Sibirien. Sowohl das künstlich dargestellte, als die natürlichen Hydrate der Thonerde, haben die Eigenschaft, wenn sie nicht ganz pulverförmig sind, beim Erhitzen in unendlich viele, kleine Theilchen zu zerfallen; besonders ausgezeichnet bietet der Diaspor diese Eigenschaft dar, der dabei ganz zu Staub zerfällt, was auch zu seinem Namen Veranlassung gab.

Das Thonerdehydrat kann auch auf künstlichem Wege krystallisirt erhalten werden, wenn man nach v. Bonsdorff's Versuchen in einer lauwarmen Lösung von Kalihydrat feuchtes Thonerdehydrat bis zur völligen Sättigung auflöst, so dass die

Flüssigkeit beim Umschütteln mit dem Hydrat zeigt, dass sie nichts mehr davon aufnehmen kann, die Lösung dann sogleich in eine Flasche filtrirt und diese wohl verschliefst. Nach einigen Tagen fangen Krystalle von Thonerdehydrat an, sich auf der Innenseite des Glases abzusetzen, was 2 bis 3 Wochen fortdauert, während dessen die Krystalle zu einer Kruste zusammenwachsen. Nachdem die Lauge davon abgegossen worden ist, wird die Flasche einige Male mit Wasser ausgespült, das Wasser daraus abtropfen gelassen und verschlossen. Das Hydrat löst sich dann und fällt vom Glase ab. Die Krystalle sind zu klein, als dass ihre Form genau bestimmt werden könnte, aber sie zeigen hervorstehende pyramidale Endspitzen. Lässt man die abgegossene Lösung in offener Luft stehen, so erhält man noch mehr Hydrat, dadurch, dass das Alkali langsam Kohlensäure anzieht. Aber dies setzt sich dann nicht in Krystallen, sondern in abgerundeten Massen ab, welche dem natürlichen Hydrat, dem sogenannten Gibbsit, ähnlich sind. Die Thonerde in dem Hydrat befindet sich in demselben Zustande, wie in der geglüheten Thonerde; sie ist unlöslich in verdünnten Säuren und erfordert dieselbe Behandlung, wie die geglühete Thonerde, um in Säuren löslich zu werden. Dies ist auch mit dem Gibbsit und dem Diaspor der Fall. Man kann aus ihnen mit Salzsäure fremde Einmengungen, z. B. Eisenoxydhydrat ausziehen, ohne dass das Thonerdehydrat von der Säure angegriffen wird. Dies scheint auszuweisen, dass sich die Thonerde nach dem Glühen und in diesen Hydraten in einer andern isomerischen Modification befindet, als in ihrem Hydrat, welches aus einer Lösung derselben in Säuren gefällt wird. Diese ungleiche isomerische Modification scheint die Thonerde auch in ihren Salzen behalten zu können; so löst sich z. B. der Analcim mit gröfster Leichtigkeit in Säuren auf, während dagegen der Leucit ihnen vollkommen widersteht, ungeachtet beide die Thonerde- und Alkali-Silicate auf demselben Sättigungsgrade enthalten.

Nachdem durch Glühen der Wassergehalt aus der Thonerde ausgetrieben ist, löst sie sich schwierig in Säuren auf. Verdünnte Säuren greifen sie nicht mehr an; aber durch lange Digestion, z. B. mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, wird sie aufgelöst, in ersterem

Falle zu einer gelblichen Flüssigkeit, Chloraluminium, und in letzterem zu einer festen, weifsen Salzmasse, schwefelsaurer Thonerde, welche dann in Wasser aufgelöst werden kann. Die neutralen Auflösungen der Thonerde haben einen zusammenziehenden, etwas süfslichen Geschmack. Mit Kohlensäure kann sich die Thonerde nicht verbinden.

Vom ätzenden Kali und Natron wird die Thonerde in Menge, und selbst auch von der Baryt- und Strontianerde, aufgelöst, vom ätzenden Ammoniak aber in sehr geringer Menge. Ueberhaupt hat dieselbe zu den Alkalien, den alkalischen Erden und zu einigen der stärkeren Metalloxyde ein so ausgezeichnetes Vereinigungsstreben, dass sie sich gegen dieselben wie eine Säure verhält.

Bei chemischen Analysen bedient man sich der ätzenden Kalilauge, um die Thonerde aufzulösen und von den Metalloxyden und anderen Erdarten abzuscheiden, welche damit verbunden sein können. Aus den Auflösungen in ätzenden Alkalien wird die Thonerde durch Säuren und Ammoniaksalze wieder gefällt, deren Säure das feuerfeste Alkali sättigt, während das Ammoniak ausgetrieben, und die Thonerde gefällt wird. Dabei muss man jedoch beobachten, dass man die Thonerde nach ihrer Wiederauflösung in der zugesetzten Säure, wenn das Resultat gewogen werden soll, durch kohlensaures, nicht aber durch ätzendes Ammoniak niederschlagen muss, weil sonst ein Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig Erde in der Auflösung zurückhält. Mit kohlensauren feuerfesten Alkalien geht sie eine im Wasser unlösliche Verbindung ein, die sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst und sich gelinde glühen lässt, ohne dass sich die Thonerde näher mit dem reinen Alkali verbindet, und ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit Talkerde und Zinkoxyd giebt die Thonerde Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und sehr harte und zum Theil edle Steinarten bilden, welche man Spinell (*Rubis-Spinell*) und Gahnit nennt. In diesen Verbindungen spielt die Thonerde die Rolle einer Säure, und sie sind in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dass die Thonerde 3mal den Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds enthält. Man nennt diese Art von Verbindungen *Aluminate.* Es verdient bemerkt zu werden, dass sich die Thonerde in ihren elektronegativen, im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen immer

in der in Säuren schwerlöslichen isomerischen Modification befindet, und dass sie auch in hoher Temperatur dem Einfluss der Alkalien zur Zersetzung der Aluminate widersteht. Dagegen geschieht diese Zersetzung ohne Schwierigkeit durch Zusammenschmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, von dem sie schon beim anfangenden Glühen gelöst werden. Die Schwefelsäure veranlasst nämlich die Thonerde, in ihren löslichen isomerischen Zustand überzugehen, in denselben, worin sie sich damit als Basis vereinigt. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung von Thonerde mit Talkerde, z. B. wenn sie zusammen aus einer Auflösung gefällt werden, wird nur unvollkommen durch kaustisches Kali zerlegt, welches nur einen Theil der Thonerde daraus zu ziehen vermag. Enthält das Thonerdehydrat etwas Talkerde, so hat es, selbst wenn die Talkerde nur $1/2$ Proc. beträgt, die Eigenschaft, sich mit Wasser zu erwärmen, wenn es nach dem Glühen damit befeuchtet wird, so dass, wenn man ein Glas oder einen Platintiegel in der Hand hält und darin die geglühte Erde mit Wasser befeuchtet, man fühlt, wie sich das Gefäfs erwärmt. Diese Erscheinung entsteht indessen durch keine chemische Verbindung, sondern scheint von der Erwärmung durch Befeuchtung herzurühren, welche Pouillet entdeckt hat (vergl. Th. I. S. 423.), wiewohl dieser einer von den Fällen ist, in welchen die Erwärmung am stärksten ist. Wird die so geglühte Erde in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt zuletzt ein weifses Pulver unaufgelöst, welches am längsten der Säure widersteht. Dieses ist das Aluminat der Talkerde.

Zur Erkennung der Thonerde benutzt man drei ihrer Eigenschaften, nämlich 1) ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, 2) ihre Eigenschaft, mit Schwefelsäure und Kali Alaun zu geben, welchen man krystallisiren lässt, und an seiner Krystallgestalt und seinem Geschmack erkennt und 3) dass sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und stark erhitzt, eine schön blaue, ungeschmolzene Masse giebt. Diese Probe ist von allen die leichteste und sicherste.

Die Thonerde und ihre Salze werden sehr viel in der Färberei, wegen der zuvor erwähnten Eigenschaft dieser Erde, sich mit Farbestoffen zu verbinden, angewandt. Die Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure machen die Hauptmasse von Porzellan, Fayence, Töpferwaare und Ziegel aus, mit einem

Wort, von allen den technischen Gegenständen, wozu die Thonarten das Material abgeben.

Die Thonerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Aluminium . .	53,3	2
Sauerstoff. . .	46,7	3

Atomgewicht 642,332 = Al^2O^3 oder $\dddot{Al}$.

Das künstlich dargestellte, sowohl das gefällte amorphe als auch das krystallisirte Hydrat, so wie auch das natürliche, welches Gibbsit genannt wird, bestehen aus:

	Procente.	Atome.
Thonerde . .	65,56 . . .	1
Wasser . .	34,44 . . .	3

Atomgewicht 979,97 = $\dddot{Al}\dot{H}^3$. Aber das natürliche Hydrat, welches den Namen Diaspor hat, besteht aus:

	Procente.	Atome.
Thonerde. . .	85,10 . . .	1
Wasser . . .	14,90 . . .	1

Atomgewicht 754,81 = $\dddot{Al}\dot{H}$.

Schwefelaluminium. Man kann Schwefel von Aluminium abdestilliren, ohne dass eine Vereinigung vor sich geht. Lässt man aber Schwefel auf stark glühendes Aluminium fallen, so dass es sich in einer Atmosphäre von Schwefelgas befindet, so geht die Vereinigung unter sehr lebhaftem Erglühen der ganzen Masse vor sich. Das Schwefelaluminium ist eine schwarze zusammengesinterte, halbmetallische Masse, die unter dem Polirstahle eisenschwarzen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es sehr stark nach Schwefelwasserstoffgas, schwillt nach und nach auf und zerfällt bald zu einem grauweifsen Pulver. Auf der Zunge erregt es, mit dem Gefühle von Wärme, einen stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff. In reines Wasser gebracht, entwickelt es rasch Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von Thonerde. Das Schwefelaluminium ist eine sehr schwache Schwefelbase, deren Salze sich durch Einwirkung von Wasser sehr leicht zersetzen, unter Umwandlung der Base in Thonerde. Es besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{Al}$.

Phosphoraluminium. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen des Metalls in Phosphorgas oder in Phosphorwasser-

stoffgas. Die Vereinigung ist von Feuererscheinung begleitet. Das Phosphoraluminium ist eine schwarzgraue, pulverige Masse, die unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es beständig nach Phosphorwasserstoffgas, und in Wasser oxydirt es sich, unter Entwickelung desselben Gases.

Verbindungen des Aluminiums mit anderen Metallen sind noch nicht hervorgebracht und untersucht worden. Es ist zuweilen im Gusseisen enthalten, und beim Eisen werde ich auch sein Vorkommen im indischen Stahl anführen. Nach Klauer soll man ein Amalgam von Aluminium erhalten können, wenn man in einen Alaunkrystall eine Höhlung bohrt und Natriumamalgam in dieselbe legt. Dieses kommt dann in eine rotirende Bewegung, welche eine halbe Stunde lang fortdauern kann. Nach beendigter Bewegung hat man ein Aluminiumamalgam, das eine etwas gröfsere Consistenz hat, als das Natriumamalgam, und aus welchem Säuren das Aluminium unter Entwickelung von Wasserstoffgas ausziehen.

10. Beryllium. (*Glycium.*)

Das Beryllium ist ebenfalls zuerst von Wöhler, auf ganz analoge Weise wie das Aluminium, dargestellt worden. Chlorberyllium wird in einen Platintiegel schichtweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium gelegt, vermittelst eines Drahtes der Deckel auf den Tiegel befestigt, und dieser über einer Spirituslampe erwärmt. Die Reduction geht dann in einem Augenblick und mit so heftiger Feuerentwickelung vor sich, dass der Tiegel weifsglühend wird. Man lässt ihn völlig erkalten und wirft ihn, nachdem der Deckel abgenommen ist, in ein grofses Glas voll Wasser. Die geschmolzene graue Masse aus Chlorkalium und Beryllium löst sich unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases auf, und das Beryllium scheidet sich als ein schwarzgraues Pulver ab, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet. In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalls hat. Unter dem Polirstahl nimmt es einen dunklen Metallglanz an. Da es bei der heftigen Hitze, womit es reducirt wird, keine Art von Zusammenhang annimmt, so kann man vermuthen, dass es sehr schwerflüssig sei. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch in Wasser,

auch wenn dieses kochend ist. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grofsem Glanze zu weifser Beryllerde; es muss aber bis zum Glühen erhitzt werden. In Sauerstoffgas geht diese Verbrennung mit aufserordentlichem Glanze vor sich; die dadurch entstehende Beryllerde zeigt aber keine Art von Schmelzung. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall sein kann, so sieht man bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme entstehen, die von Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührt. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas. Eben so wird es unter Wasserstoffgas-Entwickelung von einer Auflösung von kaustischem Kali aufgelöst; von Ammoniak dagegen wird es nicht angegriffen.

Das Atomgewicht des Berylliums ist sehr lange Zeit aus der Zusammensetzung seines schwefelsauren Salzes zu 331,16 berechnet gewesen. Aber nun hat Awdejew unter H. Rose's Leitung gezeigt, dass dieses schwefelsaure Salz ein basisches ist, und dass die Schwefelsäure darin mit zweimal so viel Beryllerde gesättigt ist, als in dem neutralen Salze. Wird ein Gemenge von Beryllerde und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas geglüht, so sublimirt sich Chlorberyllium, in welchem das Beryllium mit doppelt so viel Chlor verbunden ist, als es nach dem jetzt angeführten Atomgewicht würde aufnehmen können. Awdejew hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass das Chlorberyllium aus 1 Atom Beryllium und 1 Aequivalent Chlor bestehe, und hiernach berechnet er das Atomgewicht des Berylliums zu 58,04. Dieses Atomgewicht ist, wenn man das des Wasserstoffs ausnimmt, niedriger als das aller anderen Grundstoffe. Es ist nicht recht wahrscheinlich, dass ein basisches Metall, dessen Verbindungen sich aufserdem nicht durch ein niedrigeres specifisches Gewicht auszeichnen, ein so niedriges Atomgewicht habe. Wahrscheinlicher ist es, dass das Chlorberyllium, welches auf diese Weise erhalten wird, eben so wie das auf dieselbe Weise gebildete Chloraluminium, aus 2 Atomen Radical und 3 Aequivalenten Chlor besteht, in welchem Fall das einfache Atom 87,124 und das doppelte oder das Aequivalent 174,248 wiegt. Es gehört

dennoch zu den leichtesten. Das Symbol für das Beryllium ist verschieden, nämlich = G von Glucine, dem französischen Namen der Beryllerde, und = Be, von Beryll. Das erstere hat den Vortheil, dass der Buchstabe G in dem Symbol von keinem andern einfachen Körper enthalten ist. Das Aequivalent ist = G oder Be.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin in zwei Edelsteinen, dem Smaragd und Beryll, entdeckt, und ist seitdem noch in einigen wenigen anderen Steinarten aufgefunden worden. Man erhält sie am besten aus dem Beryll, von welchem sie auch ihren Namen erhalten hat, namentlich aus dem gemeinen, undurchsichtigen, einem weniger selten vorkommenden Mineral. Der Beryll enthält 13⅔ Proc. Beryllerde, in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde. Der Beryll wird im Porphyrmörser ganz fein gepulvert und geschlämmt, nachher mit 3 Theilen kohlensaurem Kali im Platintiegel zusammengeschmolzen. Die gebrannte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann vorsichtig bis zur trockenen Masse abgedunstet, nachher wieder in Wasser aufgelöst, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung, welche nun Chloraluminium und Chlorberyllium enthält, wird mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd macerirt, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde aber ungelöst zurückbleibt; hierzu ist jedoch eine sehr grofse Menge kohlensaures Ammoniumoxyd erforderlich. Die Auflösung wird dann abfiltrirt und nachher das kohlensaure Ammoniumoxyd durch Kochen ausgetrieben. Dabei schlägt sich ein weifses Pulver nieder, welches kohlensaure Beryllerde ist. Durch Waschen, Trocknen und Glühen bekommt man die Erde rein und frei von Kohlensäure.

Berthier hat eine wohlfeilere Methode zur Trennung von Beryllerde und Thonerde angegeben. Man löst die durch Ammoniak gefällten gemengten Erden, nach dem völligen Auswaschen, in kaltem kaustischen Kali auf, wobei eingemengtes Eisenoxyd zurückbleibt, sättigt die Kalilösung mit Salzsäure, und schlägt die Erde aus der Säure mit kaustischem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und Schwefligsäuregas hineingeleitet, bis alles wieder aufgelöst ist, worauf man die Auflösung so lange kocht, als

noch Schwefligsäuregas weggeht. Dabei schlägt sich basische schwefligsaure Thonerde in Gestalt eines schweren Pulvers nieder, welches sich leicht abscheiden und auswaschen lässt. In der Flüssigkeit bleibt die Beryllerde aufgelöst, und kann durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Diese Trennungsmethode der beiden Erden ist schärfer als die mit kohlensaurem Ammoniak, welches mit der Beryllerde stets etwas Thonerde auflöst.

Die reine Beryllerde hat weder Geruch noch Geschmack. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich und giebt damit einen Teig, der zwar einigen Zusammenhang, aber keine Bildsamkeit besitzt. Sie ist unschmelzbar und erhärtet nicht, wie die Thonerde, im Feuer. Ihr specifisches Gewicht ist 2,967. Die ungeglühte Erde wird, wie die Thonerde, von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst. Eine Lösung von Beryllerde in verdünntem kaustischen Kali eine Weile gekocht, lässt die aufgelöste Beryllerde fallen, so dass sie, wenn man das Kochen hinreichend lange fortsetzt, völlig daraus niedergeschlagen wird. Dagegen kann eine Lösung derselben in concentrirtem kaustischen Kali gekocht werden, ohne dass sich die Erde daraus abscheidet. Wird sie aber mit Wasser verdünnt und dann gekocht, so schlägt sie sich daraus nieder. Man hat bemerkt, dass sie bei einem gewissen Grade von Verdünnung am schnellsten und vollständigsten niederfällt, und dass bei einer gröfseren oder geringeren Wasserquantität die Abscheidung nicht vollständig geschieht. Die auf diese Weise abgeschiedene Erde hat eine Veränderung erlitten, indem sie nun unlöslich ist in kaltem concentrirten Kali; beim Sieden löst sie sich jedoch darin auf. Die durch Sieden gefällte Erde enthält, wenn sie richtig ausgewaschen worden ist, kein Kali, und sie befindet sich im Zustande von Hydrat. Ungeglühete Beryllerde wird von kohlensauren Alkalien aufgelöst, vor allen von kohlensaurem Ammoniumoxyd. Die durch Sieden aus kaustischem Kali gefällte, so wie auch die geglühete, ist darin unlöslich. Dagegen löst sich die durch Sieden aus Kali gefällte Erde leicht in Säuren. Man hat vorgeschlagen, die Eigenschaft der Beryllerde, sich im Sieden aus einer verdünnten Lösung in Kali niederzuschlagen, bei Analysen zur quantitativen Scheidung derselben von Thonerde anzuwenden, da diese im Sieden nicht gefällt wird; aber bei den in dieser Hinsicht angestellten

Versuchen hat es sich gezeigt, dass, wenn diese beiden Erden gemengt sind, ein wenig Thonerde mit der Beryllerde gefällt wird, und ein wenig Beryllerde in der Thonerde bleibt, so dass diese Scheidungsmethode bei quantitativen analytischen Versuchen schwerlich als völlig zuverlässig angesehen werden kann. Die Beryllerde kann wegen ihrer Auflöslichkeit in kaustischem Kali mit der Thonerde sehr leicht verwechselt werden. Sie unterscheidet sich aber davon *a*) durch ihre Auflöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak, *b*) dadurch, dass sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun giebt, *c*) dass sie mit Kobaltsolution, wie die Thonerde behandelt, nicht blau wird, *d*) durch ihre Eigenschaft, im Sieden aus einer verdünnten Lösung in kaustischem Kali niederzufallen. Auch bietet das Fluorberylliumkalium ein Haupt-Unterscheidungsmittel der Beryllerde von anderen Erden dar; dieses Salz scheidet sich nämlich in krystallinischen Schuppen aus, wenn man eine erhitzte und nicht zu verdünnte Lösung eines Beryllerdesalzes mit einer Lösung von Fluorkalium vermischt. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, aber schwächer, als die der Talkerde. Sie giebt mit Säuren süfse, zusammenziehende Salze, wovon sie auch in der französischen und englischen Nomenclatur den Namen Glycine oder Süfserde (vom griechischen Worte γλυκύς, süfs) erhalten hat. Da jedoch auch die Yttererde und unter den Metallen das Blei und Cerium süfse Salze geben, so wird der in der deutschen Nomenclatur gewöhnliche Name Beryllerde vorgezogen.

Die Beryllerde besteht aus:

	Procente.	Atome.	
Beryllium . . .	36,742 . .	1	2
Sauerstoff . .	63,258 . .	1	3

Hinsichtlich ihres Atomgewichts und der Anzahl von einfachen Atomen, die sie enthält, sind die Meinungen getheilt. Nach Awdejew's Ansicht besteht sie aus 1 Atom von jedem Elemente = $\dot{G}$ oder $\dot{Be}$, mit einem Atomgewicht von 158,084. Nach dem, was ich für wahrscheinlicher halte, besteht sie aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff = $\dddot{\bar{G}}$ oder $\dddot{\bar{B}}e$, mit einem Atomgewicht von 474,248. Ich komme auf diesen Gegenstand bei Abhandlung der Gründe für die Bestimmung der Atomgewichte der einfachen Grundstoffe wieder zurück.

Die Beryllerde hat auch ein Hydrat, welches man erhält,

wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein weifses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird. Dieses Hydrat enthält sehr viel Wasser. Nach des Grafen Schaffgotsch Versuchen besteht es nach dem Trocknen bei + 100° aus:

	Procente.	Atome.	
Beryllerde . . .	52,5 . .	3	1
Wasser	48,5 . .	4	4

Es ist also entweder $3\dot{G} + 4\dot{H}$, oder $\ddot{G} + 4\dot{H}$. Das erstere wäre ein sehr ungewöhnliches Verhältniss, das letztere hat gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich.

Schwefelberyllium bildet sich, unter glänzender Feuererscheinung, wenn Beryllium bis zum Glühen in Schwefelgas erhitzt wird. Es ist eine graue, ungeschmolzene Masse, die im Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, jedoch nur schwer, auflöslich ist. Auf nassem Wege wird es erhalten, wenn man neutrales Chlorberyllium mit einem alkalischen Sulfhydrat vermischt, wodurch sich Wasserstoffsulfid entwickelt und Schwefelberyllium niedergeschlagen wird in Gestalt eines weifsen schleimigen Niederschlags, der wahrscheinlich chemisch gebundenes Wasser enthält. Von Säuren wird es leicht zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase, welche mit fast allen Sulfiden auflösliche Schwefelsalze bildet. Wiewohl sich das Beryllerdehydrat für sich nicht zersetzt, wenn man durch ein Gemenge desselben mit Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so geschieht dies doch, unter Bildung eines sich auflösenden Beryllium-Schwefelsalzes, wenn man gleichzeitig ein Sulfid, z. B. das von Arsenik oder von Molybdän, zusetzt.

Phosphorberyllium entsteht, wenn das Metall in gasförmigem Phosphor erhitzt wird, wobei es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Die Verbindung ist grau, pulverförmig und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Verbindungen von Beryllium mit anderen Metallen sind nicht bekannt.

11. Yttrium.

Unter diesem Namen werden nicht weniger als drei, mit einander gemengte und noch nicht mit völliger Sicherheit von einander scheidbare, metallische Körper verstanden, deren gemengte Oxyde bisher für eine einzige ungemengte Erde gehalten wurden, die man *Yttererde* nannte.

Diese Erde wurde 1794 von Gadolin in einem schwarzen Mineral entdeckt, welches in einem Feldspathbruch bei Ytterby in Roslagen in Schweden vorkommt, und erhielt nach diesem Fundorte den Namen Yttererde. Das Mineral ist in der Mineralogie Gadolin zu Ehren Gadolinit genannt worden. Nachher ist es an mehreren Orten von Scandinavien gefunden worden, z. B. an mehreren Orten in Dalarna, auf Bornholm und auf Hitteröe in Norwegen.

Als Vauquelin einige Jahre nachher die Beryllerde entdeckte, glaubten mehrere Chemiker, dass diese Erden identisch seien, bis Eckeberg 1802 ihre Verschiedenheit bestimmt darlegte und es demselben glückte, aus der Gadolin'schen Yttererde ungefähr 10 Procent von ihrem Gewichte Beryllerde auszuziehen. 1814 glückte es mir, Ceroxyd daraus abzuscheiden, in welchem Mosander 1841 eine bedeutende Portion Lanthanoxyd fand. 1842 machte Th. Scheerer darauf aufmerksam, dass die Yttererde beim Glühen gelb und durch Reduction farblos erhalten werden könne, was die Gegenwart eines Körpers andeutete, der höher oxydirt werden kann. Scheerer vermuthete, dass dieser entweder das Oxyd eines neuen Metalls, oder eins der Oxyde sei, welche das Ceroxyd in dem Mineral Cerit begleiten. Bei den Versuchen, welche Mosander 1843 anstellte, um ein solches vermuthetes Oxyd aus der Yttererde auszuziehen, fand derselbe, dass das Gelbfärbende in der Yttererde keins von den Oxyden ist, die im Cerit vorkommen, und dass sich die Erde, wiewohl unvollkommen, scheiden lasse in das gelbe Oxyd und in zwei ungefärbte Erden. Die von Gadolin entdeckte Erde war also ein Gemenge von nicht weniger als 6 damals noch unbekannten Körpern.

Man erhält die Yttererde, d. h. das Gemenge von den 3 eben erwähnten Erden, aus dem Gadolinit auf folgende Weise: Das Mineral wird zu Pulver gerieben und mit Königswasser gekocht, bis das Ungelöste farblos geworden ist. Die Lösung

wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein weifses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird. Dieses Hydrat enthält sehr viel Wasser. Nach des Grafen Schaffgotsch Versuchen besteht es nach dem Trocknen bei + 100° aus:

	Procente.	Atome.	
Beryllerde . . .	52,5 . .	3	1
Wasser	48,5 . .	4	4

Es ist also entweder $3\dot{G} + 4\dot{H}$, oder $\dddot{G} + 4\dot{H}$. Das erstere wäre ein sehr ungewöhnliches Verhältniss, das letztere hat gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich.

Schwefelberyllium bildet sich, unter glänzender Feuererscheinung, wenn Beryllium bis zum Glühen in Schwefelgas erhitzt wird. Es ist eine graue, ungeschmolzene Masse, die im Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, jedoch nur schwer, auflöslich ist. Auf nassem Wege wird es erhalten, wenn man neutrales Chlorberyllium mit einem alkalischen Sulfhydrat vermischt, wodurch sich Wasserstoffsulfid entwickelt und Schwefelberyllium niedergeschlagen wird in Gestalt eines weifsen schleimigen Niederschlags, der wahrscheinlich chemisch gebundenes Wasser enthält. Von Säuren wird es leicht zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase, welche mit fast allen Sulfiden auflösliche Schwefelsalze bildet. Wiewohl sich das Beryllerdehydrat für sich nicht zersetzt, wenn man durch ein Gemenge desselben mit Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so geschieht dies doch, unter Bildung eines sich auflösenden Beryllium-Schwefelsalzes, wenn man gleichzeitig ein Sulfid, z. B. das von Arsenik oder von Molybdän, zusetzt.

Phosphorberyllium entsteht, wenn das Metall in gasförmigem Phosphor erhitzt wird, wobei es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Die Verbindung ist grau, pulverförmig und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Verbindungen von Beryllium mit anderen Metallen sind nicht bekannt.

11. Yttrium.

Unter diesem Namen werden nicht weniger als drei, mit einander gemengte und noch nicht mit völliger Sicherheit von einander scheidbare, metallische Körper verstanden, deren gemengte Oxyde bisher für eine einzige ungemengte Erde gehalten wurden, die man *Yttererde* nannte.

Diese Erde wurde 1794 von Gadolin in einem schwarzen Mineral entdeckt, welches in einem Feldspathbruch bei Ytterby in Roslagen in Schweden vorkommt, und erhielt nach diesem Fundorte den Namen Yttererde. Das Mineral ist in der Mineralogie Gadolin zu Ehren Gadolinit genannt worden. Nachher ist es an mehreren Orten von Scandinavien gefunden worden, z. B. an mehreren Orten in Dalarna, auf Bornholm und auf Hitteröe in Norwegen.

Als Vauquelin einige Jahre nachher die Beryllerde entdeckte, glaubten mehrere Chemiker, dass diese Erden identisch seien, bis Eckeberg 1802 ihre Verschiedenheit bestimmt darlegte und es demselben glückte, aus der Gadolin'schen Yttererde ungefähr 10 Procent von ihrem Gewichte Beryllerde auszuziehen. 1814 glückte es mir, Ceroxyd daraus abzuscheiden, in welchem Mosander 1841 eine bedeutende Portion Lanthanoxyd fand. 1842 machte Th. Scheerer darauf aufmerksam, dass die Yttererde beim Glühen gelb und durch Reduction farblos erhalten werden könne, was die Gegenwart eines Körpers andeutete, der höher oxydirt werden kann. Scheerer vermuthete, dass dieser entweder das Oxyd eines neuen Metalls, oder eins der Oxyde sei, welche das Ceroxyd in dem Mineral Cerit begleiten. Bei den Versuchen, welche Mosander 1843 anstellte, um ein solches vermuthetes Oxyd aus der Yttererde auszuziehen, fand derselbe, dass das Gelbfärbende in der Yttererde keins von den Oxyden ist, die im Cerit vorkommen, und dass sich die Erde, wiewohl unvollkommen, scheiden lasse in das gelbe Oxyd und in zwei ungefärbte Erden. Die von Gadolin entdeckte Erde war also ein Gemenge von nicht weniger als 6 damals noch unbekannten Körpern.

Man erhält die Yttererde, d. h. das Gemenge von den 3 eben erwähnten Erden, aus dem Gadolinit auf folgende Weise: Das Mineral wird zu Pulver gerieben und mit Königswasser gekocht, bis das Ungelöste farblos geworden ist. Die Lösung

Zustande sehr viel Wasser enthält, welches sie erst durch Glühen verliert. Die geglühete wasserfreie Thonerde condensirt die Feuchtigkeit aus der Luft in weit höherem Grade, als andere Erden, so dass sie bei feuchtem Wetter bis 15 Procent an Gewicht zunimmt. Auf dieser Eigenschaft der Thonerde, das Wasser leicht einzusaugen und lange an sich zu behalten, beruht ihr wohlthätiger Einfluss auf die Ackererde, welche dadurch der Trockenheit der Luft besser widersteht, und das zum Gedeihen der Gewächse erforderliche Wasser an sich hält.

Das Hydrat der Thonerde, so wie es durch die Fällung mit Ammoniak aus Chloraluminium erhalten wird, ist in feuchtem Zustande weifs, wird aber beim Trocknen durchscheinend und dann bisweilen gelblich, welches indessen von eingemengten organischen Materien herrührt, zu welchen die Erde grofse Verwandtschaft hat, und in diesem Falle schwärzt sich auch die Erde beim ersten Einwirken der Hitze, wenn sie geglüht wird. Diese Verwandtschaft des Thonerdehydrats ist so grofs, dass, wenn man sie mit Auflösungen von Pflanzenfarben digerirt, sie sich mit der Farbe verbindet und dieselbe ganz aus der Flüssigkeit fällt, wenn die Menge des Hydrats hinreichend war. Auf dieser Eigenschaft des Thonerdehydrats beruht die Bereitung von Lackfarben, deren ich in der vegetabilischen Chemie erwähnen werde. Das Thonerdehydrat wird, besonders so lange es noch feucht ist, leicht von Säuren aufgelöst. Nach dem Trocknen geschieht dies etwas schwieriger. Das Hydrat der Thonerde kommt auch, als eine Seltenheit, im Mineralreiche vor. Es ist in Nordamerika gefunden worden, und bildet eine weifse, halbdurchscheinende, nicht krystallisirte Materie, ähnlich erstarrten Tropfen. Man hat es in der Mineralogie Gibbsit genannt. Eine andere Art davon, der Diaspor, findet sich in Sibirien. Sowohl das künstlich dargestellte, als die natürlichen Hydrate der Thonerde, haben die Eigenschaft, wenn sie nicht ganz pulverförmig sind, beim Erhitzen in unendlich viele, kleine Theilchen zu zerfallen; besonders ausgezeichnet bietet der Diaspor diese Eigenschaft dar, der dabei ganz zu Staub zerfällt, was auch zu seinem Namen Veranlassung gab.

Das Thonerdehydrat kann auch auf künstlichem Wege krystallisirt erhalten werden, wenn man nach v. Bonsdorff's Versuchen in einer lauwarmen Lösung von Kalihydrat feuchtes Thonerdehydrat bis zur völligen Sättigung auflöst, so dass die

Flüssigkeit beim Umschütteln mit dem Hydrat zeigt, dass sie nichts mehr davon aufnehmen kann, die Lösung dann sogleich in eine Flasche filtrirt und diese wohl verschliefst. Nach einigen Tagen fangen Krystalle von Thonerdehydrat an, sich auf der Innenseite des Glases abzusetzen, was 2 bis 3 Wochen fortdauert, während dessen die Krystalle zu einer Kruste zusammenwachsen. Nachdem die Lauge davon abgegossen worden ist, wird die Flasche einige Male mit Wasser ausgespült, das Wasser daraus abtropfen gelassen und verschlossen. Das Hydrat löst sich dann und fällt vom Glase ab. Die Krystalle sind zu klein, als dass ihre Form genau bestimmt werden könnte, aber sie zeigen hervorstehende pyramidale Endspitzen. Lässt man die abgegossene Lösung in offener Luft stehen, so erhält man noch mehr Hydrat, dadurch, dass das Alkali langsam Kohlensäure anzieht. Aber dies setzt sich dann nicht in Krystallen, sondern in abgerundeten Massen ab, welche dem natürlichen Hydrat, dem sogenannten Gibbsit, ähnlich sind. Die Thonerde in dem Hydrat befindet sich in demselben Zustande, wie in der geglüheten Thonerde; sie ist unlöslich in verdünnten Säuren und erfordert dieselbe Behandlung, wie die geglühete Thonerde, um in Säuren löslich zu werden. Dies ist auch mit dem Gibbsit und dem Diaspor der Fall. Man kann aus ihnen mit Salzsäure fremde Einmengungen, z. B. Eisenoxydhydrat ausziehen, ohne dass das Thonerdehydrat von der Säure angegriffen wird. Dies scheint auszuweisen, dass sich die Thonerde nach dem Glühen und in diesen Hydraten in einer andern isomerischen Modification befindet, als in ihrem Hydrat, welches aus einer Lösung derselben in Säuren gefällt wird. Diese ungleiche isomerische Modification scheint die Thonerde auch in ihren Salzen behalten zu können; so löst sich z. B. der Analcim mit gröfster Leichtigkeit in Säuren auf, während dagegen der Leucit ihnen vollkommen widersteht, ungeachtet beide die Thonerde- und Alkali-Silicate auf demselben Sättigungsgrade enthalten.

Nachdem durch Glühen der Wassergehalt aus der Thonerde ausgetrieben ist, löst sie sich schwierig in Säuren auf. Verdünnte Säuren greifen sie nicht mehr an; aber durch lange Digestion, z. B. mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, wird sie aufgelöst, in ersterem

Falle zu einer gelblichen Flüssigkeit, Chloraluminium, und in letzterem zu einer festen, weifsen Salzmasse, schwefelsaurer Thonerde, welche dann in Wasser aufgelöst werden kann. Die neutralen Auflösungen der Thonerde haben einen zusammenziehenden, etwas süfslichen Geschmack. Mit Kohlensäure kann sich die Thonerde nicht verbinden.

Vom ätzenden Kali und Natron wird die Thonerde in Menge, und selbst auch von der Baryt- und Strontianerde, aufgelöst, vom ätzenden Ammoniak aber in sehr geringer Menge. Ueberhaupt hat dieselbe zu den Alkalien, den alkalischen Erden und zu einigen der stärkeren Metalloxyde ein so ausgezeichnetes Vereinigungsstreben, dass sie sich gegen dieselben wie eine Säure verhält.

Bei chemischen Analysen bedient man sich der ätzenden Kalilauge, um die Thonerde aufzulösen und von den Metalloxyden und anderen Erdarten abzuscheiden, welche damit verbunden sein können. Aus den Auflösungen in ätzenden Alkalien wird die Thonerde durch Säuren und Ammoniaksalze wieder gefällt, deren Säure das feuerfeste Alkali sättigt, während das Ammoniak ausgetrieben, und die Thonerde gefällt wird. Dabei muss man jedoch beobachten, dass man die Thonerde nach ihrer Wiederauflösung in der zugesetzten Säure, wenn das Resultat gewogen werden soll, durch kohlensaures, nicht aber durch ätzendes Ammoniak niederschlagen muss, weil sonst ein Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig Erde in der Auflösung zurückhält. Mit kohlensauren feuerfesten Alkalien geht sie eine im Wasser unlösliche Verbindung ein, die sich in Säuren mit Aufbrausen auflöst und sich gelinde glühen lässt, ohne dass sich die Thonerde näher mit dem reinen Alkali verbindet, und ohne dass die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit Talkerde und Zinkoxyd giebt die Thonerde Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und sehr harte und zum Theil edle Steinarten bilden, welche man Spinell (*Rubis-Spinell*) und Gahnit nennt. In diesen Verbindungen spielt die Thonerde die Rolle einer Säure, und sie sind in einem solchen Verhältnisse zusammengesetzt, dass die Thonerde 3mal den Sauerstoff der Talkerde oder des Zinkoxyds enthält. Man nennt diese Art von Verbindungen *Aluminate*. Es verdient bemerkt zu werden, dass sich die Thonerde in ihren elektronegativen, im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen immer

in der in Säuren schwerlöslichen isomerischen Modification befindet, und dass sie auch in hoher Temperatur dem Einfluss der Alkalien zur Zersetzung der Aluminate widersteht. Dagegen geschieht diese Zersetzung ohne Schwierigkeit durch Zusammenschmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, von dem sie schon beim anfangenden Glühen gelöst werden. Die Schwefelsäure veranlasst nämlich die Thonerde, in ihren löslichen isomerischen Zustand überzugehen, in denselben, worin sie sich damit als Basis vereinigt. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung von Thonerde mit Talkerde, z. B. wenn sie zusammen aus einer Auflösung gefällt werden, wird nur unvollkommen durch kaustisches Kali zerlegt, welches nur einen Theil der Thonerde daraus zu ziehen vermag. Enthält das Thonerdehydrat etwas Talkerde, so hat es, selbst wenn die Talkerde nur $1/2$ Proc. beträgt, die Eigenschaft, sich mit Wasser zu erwärmen, wenn es nach dem Glühen damit befeuchtet wird, so dass, wenn man ein Glas oder einen Platintiegel in der Hand hält und darin die geglühte Erde mit Wasser befeuchtet, man fühlt, wie sich das Gefäfs erwärmt. Diese Erscheinung entsteht indessen durch keine chemische Verbindung, sondern scheint von der Erwärmung durch Befeuchtung herzurühren, welche Pouillet entdeckt hat (vergl. Th. I. S. 423.), wiewohl dieser einer von den Fällen ist, in welchen die Erwärmung am stärksten ist. Wird die so geglühte Erde in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt zuletzt ein weifses Pulver unaufgelöst, welches am längsten der Säure widersteht. Dieses ist das Aluminat der Talkerde.

Zur Erkennung der Thonerde benutzt man drei ihrer Eigenschaften, nämlich 1) ihre Auflöslichkeit in kaustischem Kali, 2) ihre Eigenschaft, mit Schwefelsäure und Kali Alaun zu geben, welchen man krystallisiren lässt, und an seiner Krystallgestalt und seinem Geschmack erkennt und 3) dass sie, mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet und stark erhitzt, eine schön blaue, ungeschmolzene Masse giebt. Diese Probe ist von allen die leichteste und sicherste.

Die Thonerde und ihre Salze werden sehr viel in der Färberei, wegen der zuvor erwähnten Eigenschaft dieser Erde, sich mit Farbestoffen zu verbinden, angewandt. Die Verbindungen der Thonerde mit Kieselsäure machen die Hauptmasse von Porzellan, Fayence, Töpferwaare und Ziegel aus, mit einem

Wort, von allen den technischen Gegenständen, wozu die Thonarten das Material abgeben.

Die Thonerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Aluminium . .	53,3	2
Sauerstoff. . .	46,7	3

Atomgewicht 642,332 $= Al^2O^3$ oder $\ddot{Al}$.

Das künstlich dargestellte, sowohl das gefällte amorphe als auch das krystallisirte Hydrat, so wie auch das natürliche, welches Gibbsit genannt wird, bestehen aus:

	Procente.	Atome.
Thonerde . .	65,56 . . .	1
Wasser . .	34,44 . . .	3

Atomgewicht 979,97 $= \ddot{Al}\dot{H}^3$. Aber das natürliche Hydrat, welches den Namen Diaspor hat, besteht aus:

	Procente.	Atome.
Thonerde. . .	85,10 . . .	1
Wasser . . .	14,90 . . .	1

Atomgewicht 754,81 $= \ddot{Al}\dot{H}$.

Schwefelaluminium. Man kann Schwefel von Aluminium abdestilliren, ohne dass eine Vereinigung vor sich geht. Lässt man aber Schwefel auf stark glühendes Aluminium fallen, so dass es sich in einer Atmosphäre von Schwefelgas befindet, so geht die Vereinigung unter sehr lebhaftem Erglühen der ganzen Masse vor sich. Das Schwefelaluminium ist eine schwarze zusammengesinterte, halbmetallische Masse, die unter dem Polirstahle eisenschwarzen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es sehr stark nach Schwefelwasserstoffgas, schwillt nach und nach auf und zerfällt bald zu einem grauweifsen Pulver. Auf der Zunge erregt es, mit dem Gefühle von Wärme, einen stechenden Geschmack nach Schwefelwasserstoff. In reines Wasser gebracht, entwickelt es rasch Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von Thonerde. Das Schwefelaluminium ist eine sehr schwache Schwefelbase, deren Salze sich durch Einwirkung von Wasser sehr leicht zersetzen, unter Umwandlung der Base in Thonerde. Es besteht aus 1 Doppelatom Aluminium und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{Al}$.

Phosphoraluminium. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen des Metalls in Phosphorgas oder in Phosphorwasser-

stoffgas. Die Vereinigung ist von Feuererscheinung begleitet. Das Phosphoraluminium ist eine schwarzgraue, pulverige Masse, die unter dem Polirstahl dunklen Metallglanz annimmt. An der Luft riecht es beständig nach Phosphorwasserstoffgas, und in Wasser oxydirt es sich, unter Entwickelung desselben Gases.

Verbindungen des Aluminiums mit anderen Metallen sind noch nicht hervorgebracht und untersucht worden. Es ist zuweilen im Gusseisen enthalten, und beim Eisen werde ich auch sein Vorkommen im indischen Stahl anführen. Nach Klauer soll man ein Amalgam von Aluminium erhalten können, wenn man in einen Alaunkrystall eine Höhlung bohrt und Natriumamalgam in dieselbe legt. Dieses kommt dann in eine rotirende Bewegung, welche eine halbe Stunde lang fortdauern kann. Nach beendigter Bewegung hat man ein Aluminiumamalgam, das eine etwas gröfsere Consistenz hat, als das Natriumamalgam, und aus welchem Säuren das Aluminium unter Entwickelung von Wasserstoffgas ausziehen.

10. Beryllium. (*Glycium.*)

Das Beryllium ist ebenfalls zuerst von Wöhler, auf ganz analoge Weise wie das Aluminium, dargestellt worden. Chlorberyllium wird in einen Platintiegel schichtweise mit plattgedrückten Stücken von Kalium gelegt, vermittelst eines Drahtes der Deckel auf den Tiegel befestigt, und dieser über einer Spirituslampe erwärmt. Die Reduction geht dann in einem Augenblick und mit so heftiger Feuerentwickelung vor sich, dass der Tiegel weifsglühend wird. Man lässt ihn völlig erkalten und wirft ihn, nachdem der Deckel abgenommen ist, in ein grofses Glas voll Wasser. Die geschmolzene graue Masse aus Chlorkalium und Beryllium löst sich unter schwacher Entwickelung eines übelriechenden Wasserstoffgases auf, und das Beryllium scheidet sich als ein schwarzgraues Pulver ab, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet. In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalls hat. Unter dem Polirstahl nimmt es einen dunklen Metallglanz an. Da es bei der heftigen Hitze, womit es reducirt wird, keine Art von Zusammenhang annimmt, so kann man vermuthen, dass es sehr schwerflüssig sei. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch in Wasser,

auch wenn dieses kochend ist. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grofsem Glanze zu weifser Beryllerde; es muss aber bis zum Glühen erhitzt werden. In Sauerstoffgas geht diese Verbrennung mit aufserordentlichem Glanze vor sich; die dadurch entstehende Beryllerde zeigt aber keine Art von Schmelzung. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall sein kann, so sieht man bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme entstehen, die von Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührt. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas. Eben so wird es unter Wasserstoffgas-Entwickelung von einer Auflösung von kaustischem Kali aufgelöst; von Ammoniak dagegen wird es nicht angegriffen.

Das Atomgewicht des Berylliums ist sehr lange Zeit aus der Zusammensetzung seines schwefelsauren Salzes zu 331,16 berechnet gewesen. Aber nun hat Awdejew unter H. Rose's Leitung gezeigt, dass dieses schwefelsaure Salz ein basisches ist, und dass die Schwefelsäure darin mit zweimal so viel Beryllerde gesättigt ist, als in dem neutralen Salze. Wird ein Gemenge von Beryllerde und Kohle in einem Strome von trockenem Chlorgas geglüht, so sublimirt sich Chlorberyllium, in welchem das Beryllium mit doppelt so viel Chlor verbunden ist, als es nach dem jetzt angeführten Atomgewicht würde aufnehmen können. Awdejew hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass das Chlorberyllium aus 1 Atom Beryllium und 1 Aequivalent Chlor bestehe, und hiernach berechnet er das Atomgewicht des Berylliums zu 58,04. Dieses Atomgewicht ist, wenn man das des Wasserstoffs ausnimmt, niedriger als das aller anderen Grundstoffe. Es ist nicht recht wahrscheinlich, dass ein basisches Metall, dessen Verbindungen sich aufserdem nicht durch ein niedrigeres specifisches Gewicht auszeichnen, ein so niedriges Atomgewicht habe. Wahrscheinlicher ist es, dass das Chlorberyllium, welches auf diese Weise erhalten wird, eben so wie das auf dieselbe Weise gebildete Chloraluminium, aus 2 Atomen Radical und 3 Aequivalenten Chlor besteht, in welchem Fall das einfache Atom 87,124 und das doppelte oder das Aequivalent 174,248 wiegt. Es gehört

dennoch zu den leichtesten. Das Symbol für das Beryllium ist verschieden, nämlich = G von Glucine, dem französischen Namen der Beryllerde, und = Be, von Beryll. Das erstere hat den Vortheil, dass der Buchstabe G in dem Symbol von keinem andern einfachen Körper enthalten ist. Das Aequivalent ist = G oder Be.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin in zwei Edelsteinen, dem Smaragd und Beryll, entdeckt, und ist seitdem noch in einigen wenigen anderen Steinarten aufgefunden worden. Man erhält sie am besten aus dem Beryll, von welchem sie auch ihren Namen erhalten hat, namentlich aus dem gemeinen, undurchsichtigen, einem weniger selten vorkommenden Mineral. Der Beryll enthält 13⅔ Proc. Beryllerde, in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde. Der Beryll wird im Porphyrmörser ganz fein gepulvert und geschlämmt, nachher mit 3 Theilen kohlensaurem Kali im Platintiegel zusammengeschmolzen. Die gebrannte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und dann vorsichtig bis zur trockenen Masse abgedunstet, nachher wieder in Wasser aufgelöst, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Die Auflösung, welche nun Chloraluminium und Chlorberyllium enthält, wird mit ätzendem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und, ohne ihn vorher zu trocknen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd macerirt, wodurch die Beryllerde aufgelöst wird, die Thonerde aber ungelöst zurückbleibt; hierzu ist jedoch eine sehr grofse Menge kohlensaures Ammoniumoxyd erforderlich. Die Auflösung wird dann abfiltrirt und nachher das kohlensaure Ammoniumoxyd durch Kochen ausgetrieben. Dabei schlägt sich ein weifses Pulver nieder, welches kohlensaure Beryllerde ist. Durch Waschen, Trocknen und Glühen bekommt man die Erde rein und frei von Kohlensäure.

Berthier hat eine wohlfeilere Methode zur Trennung von Beryllerde und Thonerde angegeben. Man löst die durch Ammoniak gefällten gemengten Erden, nach dem völligen Auswaschen, in kaltem kaustischen Kali auf, wobei eingemengtes Eisenoxyd zurückbleibt, sättigt die Kalilösung mit Salzsäure, und schlägt die Erde aus der Säure mit kaustischem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und Schwefligsäuregas hineingeleitet, bis alles wieder aufgelöst ist, worauf man die Auflösung so lange kocht, als

noch Schwefligsäuregas weggeht. Dabei schlägt sich basische schwefligsaure Thonerde in Gestalt eines schweren Pulvers nieder, welches sich leicht abscheiden und auswaschen lässt. In der Flüssigkeit bleibt die Beryllerde aufgelöst, und kann durch Ammoniak niedergeschlagen werden. Diese Trennungsmethode der beiden Erden ist schärfer als die mit kohlensaurem Ammoniak, welches mit der Beryllerde stets etwas Thonerde auflöst.

Die reine Beryllerde hat weder Geruch noch Geschmack. Sie ist im Wasser völlig unauflöslich und giebt damit einen Teig, der zwar einigen Zusammenhang, aber keine Bildsamkeit besitzt. Sie ist unschmelzbar und erhärtet nicht, wie die Thonerde, im Feuer. Ihr specifisches Gewicht ist 2,967. Die ungeglühte Erde wird, wie die Thonerde, von den ätzenden feuerbeständigen Alkalien, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst. Eine Lösung von Beryllerde in verdünntem kaustischen Kali eine Weile gekocht, lässt die aufgelöste Beryllerde fallen, so dass sie, wenn man das Kochen hinreichend lange fortsetzt, völlig daraus niedergeschlagen wird. Dagegen kann eine Lösung derselben in concentrirtem kaustischen Kali gekocht werden, ohne dass sich die Erde daraus abscheidet. Wird sie aber mit Wasser verdünnt und dann gekocht, so schlägt sie sich daraus nieder. Man hat bemerkt, dass sie bei einem gewissen Grade von Verdünnung am schnellsten und vollständigsten niederfällt, und dass bei einer gröfseren oder geringeren Wasserquantität die Abscheidung nicht vollständig geschieht. Die auf diese Weise abgeschiedene Erde hat eine Veränderung erlitten, indem sie nun unlöslich ist in kaltem concentrirten Kali; beim Sieden löst sie sich jedoch darin auf. Die durch Sieden gefällte Erde enthält, wenn sie richtig ausgewaschen worden ist, kein Kali, und sie befindet sich im Zustande von Hydrat. Ungeglühete Beryllerde wird von kohlensauren Alkalien aufgelöst, vor allen von kohlensaurem Ammoniumoxyd. Die durch Sieden aus kaustischem Kali gefällte, so wie auch die geglühete, ist darin unlöslich. Dagegen löst sich die durch Sieden aus Kali gefällte Erde leicht in Säuren. Man hat vorgeschlagen, die Eigenschaft der Beryllerde, sich im Sieden aus einer verdünnten Lösung in Kali niederzuschlagen, bei Analysen zur quantitativen Scheidung derselben von Thonerde anzuwenden, da diese im Sieden nicht gefällt wird; aber bei den in dieser Hinsicht angestellten

Versuchen hat es sich gezeigt, dass, wenn diese beiden Erden gemengt sind, ein wenig Thonerde mit der Beryllerde gefällt wird, und ein wenig Beryllerde in der Thonerde bleibt, so dass diese Scheidungsmethode bei quantitativen analytischen Versuchen schwerlich als völlig zuverlässig angesehen werden kann. Die Beryllerde kann wegen ihrer Auflöslichkeit in kaustischem Kali mit der Thonerde sehr leicht verwechselt werden. Sie unterscheidet sich aber davon *a*) durch ihre Auflöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak, *b*) dadurch, dass sie mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun giebt, *c*) dass sie mit Kobaltsolution, wie die Thonerde behandelt, nicht blau wird, *d*) durch ihre Eigenschaft, im Sieden aus einer verdünnten Lösung in kaustischem Kali niederzufallen. Auch bietet das Fluorberylliumkalium ein Haupt-Unterscheidungsmittel der Beryllerde von anderen Erden dar; dieses Salz scheidet sich nämlich in krystallinischen Schuppen aus, wenn man eine erhitzte und nicht zu verdünnte Lösung eines Beryllerdesalzes mit einer Lösung von Fluorkalium vermischt. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, aber schwächer, als die der Talkerde. Sie giebt mit Säuren süfse, zusammenziehende Salze, wovon sie auch in der französischen und englischen Nomenclatur den Namen Glycine oder Süfserde (vom griechischen Worte γλυκύς, süfs) erhalten hat. Da jedoch auch die Yttererde und unter den Metallen das Blei und Cerium süfse Salze geben, so wird der in der deutschen Nomenclatur gewöhnliche Name Beryllerde vorgezogen.

Die Beryllerde besteht aus:

	Procente.	Atome.	
Beryllium . . .	36,742 . .	1	2
Sauerstoff . .	63,258 . .	1	3

Hinsichtlich ihres Atomgewichts und der Anzahl von einfachen Atomen, die sie enthält, sind die Meinungen getheilt. Nach Awdejew's Ansicht besteht sie aus 1 Atom von jedem Elemente = $\dot{G}$ oder $\dot{B}e$, mit einem Atomgewicht von 158,084. Nach dem, was ich für wahrscheinlicher halte, besteht sie aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff = $\dddot{\text{G}}$ (durchstrichen) oder $\dddot{\text{B}}e$ (durchstrichen), mit einem Atomgewicht von 474,248. Ich komme auf diesen Gegenstand bei Abhandlung der Gründe für die Bestimmung der Atomgewichte der einfachen Grundstoffe wieder zurück.

Die Beryllerde hat auch ein Hydrat, welches man erhält,

wenn Chlorberyllium mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss gefällt wird. Es ist ein weifses voluminöses Pulver, welches vollkommen dem Thonerdehydrat gleicht. Es zieht Kohlensäure an, wenn es an freier Luft getrocknet wird. Dieses Hydrat enthält sehr viel Wasser. Nach des Grafen Schaffgotsch Versuchen besteht es nach dem Trocknen bei + 100° aus:

	Procente.	Atome.	
Beryllerde . . .	52,5 . .	3	1
Wasser	48,5 . .	4	4

Es ist also entweder $3\dot{G} + 4\dot{\bar{H}}$, oder $\ddot{\bar{G}} + 4\dot{\bar{H}}$. Das erstere wäre ein sehr ungewöhnliches Verhältniss, das letztere hat gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich.

Schwefelberyllium bildet sich, unter glänzender Feuererscheinung, wenn Beryllium bis zum Glühen in Schwefelgas erhitzt wird. Es ist eine graue, ungeschmolzene Masse, die im Wasser, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, jedoch nur schwer, auflöslich ist. Auf nassem Wege wird es erhalten, wenn man neutrales Chlorberyllium mit einem alkalischen Sulfhydrat vermischt, wodurch sich Wasserstoffsulfid entwickelt und Schwefelberyllium niedergeschlagen wird in Gestalt eines weifsen schleimigen Niederschlags, der wahrscheinlich chemisch gebundenes Wasser enthält. Von Säuren wird es leicht zersetzt, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Es ist eine ziemlich starke Schwefelbase, welche mit fast allen Sulfiden auflösliche Schwefelsalze bildet. Wiewohl sich das Beryllerdehydrat für sich nicht zersetzt, wenn man durch ein Gemenge desselben mit Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so geschieht dies doch, unter Bildung eines sich auflösenden Beryllium-Schwefelsalzes, wenn man gleichzeitig ein Sulfid, z. B. das von Arsenik oder von Molybdän, zusetzt.

Phosphorberyllium entsteht, wenn das Metall in gasförmigem Phosphor erhitzt wird, wobei es mit Lebhaftigkeit verbrennt. Die Verbindung ist grau, pulverförmig und entwickelt in reinem Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Verbindungen von Beryllium mit anderen Metallen sind nicht bekannt.

11. Yttrium.

Unter diesem Namen werden nicht weniger als drei, mit einander gemengte und noch nicht mit völliger Sicherheit von einander scheidbare, metallische Körper verstanden, deren gemengte Oxyde bisher für eine einzige ungemengte Erde gehalten wurden, die man *Yttererde* nannte.

Diese Erde wurde 1794 von Gadolin in einem schwarzen Mineral entdeckt, welches in einem Feldspathbruch bei Ytterby in Roslagen in Schweden vorkommt, und erhielt nach diesem Fundorte den Namen Yttererde. Das Mineral ist in der Mineralogie Gadolin zu Ehren Gadolinit genannt worden. Nachher ist es an mehreren Orten von Scandinavien gefunden worden, z. B. an mehreren Orten in Dalarna, auf Bornholm und auf Hitteröe in Norwegen.

Als Vauquelin einige Jahre nachher die Beryllerde entdeckte, glaubten mehrere Chemiker, dass diese Erden identisch seien, bis Eckeberg 1802 ihre Verschiedenheit bestimmt darlegte und es demselben glückte, aus der Gadolin'schen Yttererde ungefähr 10 Procent von ihrem Gewichte Beryllerde auszuziehen. 1814 glückte es mir, Ceroxyd daraus abzuscheiden, in welchem Mosander 1841 eine bedeutende Portion Lanthanoxyd fand. 1842 machte Th. Scheerer darauf aufmerksam, dass die Yttererde beim Glühen gelb und durch Reduction farblos erhalten werden könne, was die Gegenwart eines Körpers andeutete, der höher oxydirt werden kann. Scheerer vermuthete, dass dieser entweder das Oxyd eines neuen Metalls, oder eins der Oxyde sei, welche das Ceroxyd in dem Mineral Cerit begleiten. Bei den Versuchen, welche Mosander 1843 anstellte, um ein solches vermuthetes Oxyd aus der Yttererde auszuziehen, fand derselbe, dass das Gelbfärbende in der Yttererde keins von den Oxyden ist, die im Cerit vorkommen, und dass sich die Erde, wiewohl unvollkommen, scheiden lasse in das gelbe Oxyd und in zwei ungefärbte Erden. Die von Gadolin entdeckte Erde war also ein Gemenge von nicht weniger als 6 damals noch unbekannten Körpern.

Man erhält die Yttererde, d. h. das Gemenge von den 3 eben erwähnten Erden, aus dem Gadolinit auf folgende Weise: Das Mineral wird zu Pulver gerieben und mit Königswasser gekocht, bis das Ungelöste farblos geworden ist. Die Lösung

wird dann in einem Gefäfse von Glas oder Porzellan im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen und die Lösung von der Kieselsäure, die durch ein wenig Eisenoxyd röthlich gefärbt ist, abfiltrirt. Dann tropft man oxalsaures Ammoniak in die Lösung, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht. In der Lösung bleiben dann Beryllerde und Eisenoxyd zurück, und der Niederschlag besteht aus oxalsaurer Yttererde, Ceroxyd und Lanthanoxyd, verunreinigt durch oxalsaures Manganoxydul und eine Spur oxalsaure Kalkerde. Die Oxalsäure darin wird durch Glühen zerstört und die rückständige Erde in wenig Salzsäure aufgelöst. Die erhaltene Lösung wird mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali in Wasser verdünnt, die man in einiger Menge zusetzt, wodurch gewöhnlich ein weifser Niederschlag entsteht. Dann setzt man eine Kruste von krystallisirtem schwefelsauren Kali hinein, welche bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichen muss. Hat man keine so grofse Krystallkruste, so wird eine kleinere mittelst eines Platindrahts so hineingehängt, dass sie in der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten wird. Dadurch werden Doppelsalze von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Ceroxyd und mit schwefelsaurem Lanthanoxyd ausgefällt, die, wiewohl sie von reinem Wasser aufgelöst werden, in einer mit schwefelsaurem Kali gesättigten Flüssigkeit vollkommen unlöslich sind. Um diese Sättigung vollständig zu erhalten, muss das schwefelsaure Kali in der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten werden, damit dieselbe auch da gesättigt werden kann. Die Lösung wird von den Doppelsalzen abfiltrirt, die mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali gewaschen werden können. Die durchgegangene Flüssigkeit wird nun mit kaustischem Kali, was man im Ueberschuss hinzusetzt, oder mit oxalsaurem Kali niedergeschlagen. Im ersten Falle bekommt man ein gelatinöses Hydrat, welches sich nur langsam auswaschen lässt. Im letzten Falle erhält man einen schweren und leicht auszuwaschenden Niederschlag, der ein Doppelsalz von oxalsaurer Yttererde mit oxalsaurem Kali ist. Dieser Niederschlag wird geglüht und das Kali daraus ausgewaschen. Jetzt ist noch übrig, Manganoxyd und Kalkerde daraus abzuscheiden. Zu diesem Zweck wird die Erde in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und das Salz in der Sandbadhitze geschmolzen, bis

das Mangansalz darin durch die Hitze zersetzt worden ist. Man übergiefst es dann mit seiner 4 bis 5fachen Volummenge Wassers, wobei eine schwarzbraune Masse ungelöst bleibt, die man abfiltrirt. Die durchgegangene Lösung ist frei von Mangan, aber das Wasser, womit der Rückstand auf dem Filtrum gewaschen wird, wird manganhaltig und wird deshalb nicht zu der Lösung gegossen, sondern abgedunstet und das rückständige Salz auf dieselbe Weise geschmolzen.

Die manganfreie Lösung wird mit kohlensäurefreiem kaustischen Ammoniak im geringen Ueberschuss vermischt, wohl damit durchgerührt, dann mit Wasser verdünnt und filtrirt; das Yttererdehydrat bleibt auf dem Filtrum und wird darauf wohl ausgewaschen. Die Kalkerde bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Das gewaschene und getrocknete Hydrat lässt dann beim Glühen reine Yttererde zurück.

Sie ist nun blassgelb. So wie sie beim Glühen der oxalsauren Yttererde zurückbleibt, ist sie weniger gelb, aber dies ist nur die Folge einer feineren Vertheilung. Ihr specifisches Gewicht ist nach Eckeberg's Wägung = 4,842. Sie ist also schwerer als die Baryterde. Sie löst sich leicht in verdünnten Säuren, besonders bei gelinder Erwärmung. Hat man sie einen oder zwei Tage in offener Luft liegen lassen, so löst sie sich mit Entwickelung von Kohlensäuregas auf, was sie allmälig aus der Luft aufnimmt. Ihre gesättigten Lösungen in Säuren sind farblos und von einem süfsen Geschmack. Mehrere von diesen geben Salze, die einen schwachen Stich in's Amethystrothe haben. Sie unterscheidet sich von den vorhergehenden Erden dadurch, dass sie aus ihren Auflösungen durch Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) niedergeschlagen wird. Uebergiefst man die geglühete Erde mit Wasser, so vereinigt sie sich nicht damit, aber kaustische Alkalien fällen sie in Gestalt von Hydrat, wenn man sie im Ueberschuss zusetzt, im entgegengesetzten Falle in Gestalt eines basischen Salzes.

Das *Hydrat* fällt als eine voluminöse, halb durchsichtige Masse nieder, die auf dem Filtrum gelatinös wird und sich deshalb schwierig auswaschen lässt. Es verwandelt sich während des Waschens und Trocknens grofsen Theils in kohlensaures Salz und löst sich dann unter Brausen in Säuren auf. Das Hydrat wird nicht von kaustischem Kali aufgelöst, weder kalt noch im Sieden. Enthält es Beryllerde, so zieht Kali nur

einen Theil von dieser aus. Aber es löst sich leicht in kohlensaurem Ammoniumoxyd, und aus dieser Lösung schiefsen nach einigen Stunden kleine Krystalle an, die ein Doppelsalz von kohlensaurer Yttererde und kohlensaurem Ammoniumoxyd sind, die sich nicht wieder in einer gröfseren Menge von zugesetztem kohlensauren Ammoniumoxyd auflösen. Hat man das gewaschene Hydrat oder die kohlensaure Yttererde in kohlensaurem Ammoniumoxyd aufgelöst, so fällt die Erde beim Kochen vollkommen daraus nieder. Fällt man aber eine Yttererdelösung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd im Ueberschuss, so dass sich die gefällte Erde in diesem wieder aufgelöst hat, und kocht dann die Flüssigkeit, bis der Ueberschuss an Ammoniak daraus entfernt worden ist, so fällt die Erde zwar im Anfange nieder, aber sie treibt nachher Ammoniak aus und löst sich in der Flüssigkeit auf. Die kohlensaure Yttererde wird von kohlensaurem Natron aufgelöst, und fällt dann daraus nach ein paar Tagen in kleinen Krystallkörnern wieder nieder, welche ein Doppelsalz von Kohlensäure mit Natron und mit Yttererde sind.

Die Yttererde ist eine sehr starke Salzbasis; mengt man sie nach dem Glühen mit wenig Wasser, legt sie dann auf geröthetes Lackmuspapier und lässt sie darauf trocken werden, so ist die blaue Farbe wieder hergestellt, wenn man die Erde wieder davon entfernt. Die kohlensaure Yttererde braucht eine sehr strenge Glühhitze, um völlig von Kohlensäure befreit zu werden. Wird ihr Hydrat mit Wasser gemengt und Chlorgas eingeleitet, so löst sie sich am Ende vollkommen und ohne Farbe auf. Mengt man die Yttererde sehr innig mit reiner Kohle und glüht das Gemenge in einem Porzellanrohr, durch welches ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet wird, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlenoxydgas Chloryttrium, aber es verflüchtigt sich kein Theil davon aus der Kohle. Was man als sublimirtes Chloryttrium angegeben hat, welches bei dieser Gelegenheit erhalten werden sollte, ist nichts Anderes als Chlorberyllium gewesen, und daher ist auch das Yttrium, welches daraus mit Kalium reducirt wurde, nur Beryllium gewesen.

Die Yttererde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Radicalen	80,1	1
Sauerstoff	19,9	1

und ihr Atomgewicht ist 502,514; aber auf diese Zahl kann kein besonderer Werth gelegt werden, so lange die Erden, aus denen sie gemengt ist, nicht quantitativ geschieden und einzeln analysirt worden sind.

Ich will nun anführen, was über die verschiedenen Körper, aus denen die Yttererde gemengt ist, bis jetzt ausgemittelt worden ist. Das Vereinigungsstreben derselben zu Säuren ist nicht gleich stark, so dass, wenn man die Yttererde in Salpetersäure auflöst und die Lösung mit kaustischem Ammoniak in kleinen Portionen nach einander fällt, so z. B. dass nur $1/_{10}$ oder $1/_{12}$ davon jedes Mal niedergeschlagen wird, diese Niederschläge eine verschiedene Zusammensetzung haben. Der erste Niederschlag wird beim Glühen tief gelb, der zweite kommt diesem in der Farbe nahe und die folgenden immer weniger; in demselben Mafse beginnen die Niederschläge, welche basische Salze sind, während ihres Trocknens sich in's Rothe zu ziehen. Zuletzt erhält man Niederschläge, die nicht sichtbar roth werden beim Trocknen, und beim Glühen keine rothe Dämpfe geben, sondern, gleichwie Thonerdehydrat, decrepitiren und eine weifse Erde zurücklassen. Löst man die am meisten gelben Niederschläge in Salpetersäure wieder auf und unterwirft die Lösung einer fractionirten Fällung, so erhält man zuerst einen Niederschlag, der nach dem Glühen dunkelgelb ist, und zuletzt einen blassgelben. Auf diese Weise glückt es, die Yttererde bis zu einem gewissen Grade, aber niemals vollkommen, zu zerlegen in 1) eine dunkelgelbe Erde, deren basisches salpetersaures Salz beim Trocknen gelb wird; 2) in eine farblose, aber immer durch die vorhergehende bedeutend verunreinigte Erde, deren basisches salpetersaures Salz während des Trocknens einen Stich in's Rothe bekommt, und 3) in eine farblose Erde, welche kein basisches Salz giebt, sondern als Hydrat niederfällt, von dem beim Glühen eine farblose Erde zurückbleibt, welche die stärkste von diesen Basen ist und eigentlich den Namen *Yttererde* behalten wird. Von den beiden anderen Erden hat Mosander vorschlagsweise die gelbe *Erbinerde* oder *Erbinoxyd* und ihr Radical *Erbin* (lat. Erbium), und die mittlere *Terbinerde* und ihr Radical *Terbin* (lat. Terbium) genannt. Diese Benennungen sind, gleichwie Yttererde und Yttrium, aus Buchstaben des Namens Ytterby gebildet.

Soll aber diese Zerlegung gelingen, so darf die Lösung nicht concentrirt, und auch nicht zu verdünnt sein; das Ammoniak muss kohlensäurefrei und verdünnt sein; der Niederschlag muss lange Zeit mit der Flüssigkeit umgeschüttelt werden, so dass das, was von der stärkeren Basis im ersten Augenblicke mit gefällt worden ist, sich wieder auflösen kann. Die basischen Salze, welche im Anfange niederfallen, sind so gelatinös, dass sie sich nicht in kürzerer Zeit auswaschen lassen; aber dies wird durch Auflösen von ein wenig salpetersaurem Ammoniak in der Flüssigkeit abgestellt, wodurch sie richtig niederfallen, dichter werden und sich leichter auswaschen lassen. Hat man vorher nicht die Beryllerde abgeschieden, so fällt dieselbe zuerst ganz allein nieder, und giebt beim Glühen einen farblosen Rückstand. — Man kann diese fractionirte Fällung auch mit kohlensaurem Natron im Sieden ausführen, und man erhält dann Fällungen, die sich leichter auswaschen lassen, welche aber, wie es mir schien, nicht so gut geschieden sind, wie auf die vorhergehende Weise. Mosander führt die fractionirte Fällung auf folgende Weise aus: In eine mit ein wenig Schwefelsäure sauer gemachte Lösung von einem Yttererdesalz wird eine Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali getropft, so lange sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und bis das Gefällte anfängt, sich nicht wieder aufzulösen. Dann lässt man sie in Ruhe, so lange man sieht, dass sich der Niederschlag darin vermehrt, worauf filtrirt und von Neuem zweifach-oxalsaures Kali zugesetzt wird, bis sich ein gleich grofser Niederschlag gebildet hat. Wird dieses fortgesetzt mit Zusatz von gleich viel von dem Fällungsmittel nach jeder Filtrirung, so erhält man krystallinische Niederschläge, die sich in's Rosenrothe ziehen, aber beständig abnehmen in dieser Farbennüance, bis sie zuletzt farblos erscheinen; aber sie fallen in demselben Verhältnisse weniger schwer zu Boden, und die letzten erhalten sich lange Zeit aufgeschlämmt in der Flüssigkeit und lassen sich auch schwierig auswaschen. Diese Niederschläge lassen beim Glühen die Erde zurück, der erste dunkelgelb und die darauf folgenden immer mehr abnehmend in der Farbe, bis zuletzt der geglühte Rückstand von den letzten vollkommen farblos ist. Wird in umgekehrter Ordnung das Gemenge von diesen oxalsauren Salzen mit einem Gemenge von 49 Theilen Wasser und 1 Th. Schwefelsäure ge-

schüttelt, so löst die Schwefelsäure zuerst die eigentliche Yttererde auf, und darauf löst sich bei jedem Schütteln mit einer neuen Portion Säure immer weniger auf, und in demselben Verhältnisse wird das Ungelöste beim Glühen immer gelber. Hat man nun auf diese Weise die eigentliche Yttererde ausgezogen, so wird das rückständige oxalsaure Salz gewaschen und geglüht, die Erde in Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung, welche nicht zu verdünnt sein muss, mit Pulver von schwefelsaurem Kali gemengt, bis sie dadurch gesättigt worden ist. Dadurch wird das gelbe Erbinoxyd ausgefällt in Gestalt eines Doppelsalzes, welches in der mit dem Kalisalze gesättigten Flüssigkeit schwer löslich, aber leicht löslich in reinem Wasser ist. Das Doppelsalz der Terbinerde mit schwefelsaurem Kali ist in der Flüssigkeit auflöslich. Aus dem gefällten Doppelsalze wird, nachdem es in reinem Wasser aufgelöst worden ist, das Erbinoxyd durch kaustisches Kali niedergeschlagen, gewaschen und geglüht. Dasselbe kann auch mit einem oxalsauren Salz gefällt werden, aber dann ist es nach dem Glühen mit kohlensaurem Kali gemengt, welches ausgewaschen wird.

Die in der Salzlösung zurückgebliebene Terbinerde wird auf dieselbe Weise niedergeschlagen.

Die Charaktere der eigentlichen Yttererde sind, so weit sie bis jetzt erforscht werden konnten, folgende: Sie ist farblos, nach dem Glühen milchweifs, erhitzt sich stark, wenn wenig verdünnte Säuren darauf gegossen werden, und löst sich mit Leichtigkeit darin auf, aber langsamer in verdünnten Säuren. Ihre neutralen Auflösungen schmecken anfangs rein süfs und nachher zusammenziehend. Mit Schwefelsäure bildet sie ein Salz, welches in kleinen zusammengewachsenen Krystallen anschiefst, ohne allen Stich in's Amethystrothe. Es behält sein Krystallwasser noch bei + 80°; erhitzt man es aber über der Spirituslampe, so verliert es das Wasser und wird milchweifs. Mit Salpetersäure bildet es ein Salz, welches beim Verdunsten einen dicken Syrup giebt, in welchem sich nach dem Erkalten blättrige Krystalle zeigen, und welches in der Luft zerfliefst. Chloryttrium ist nicht flüchtig uud schiefst während der Verdunstung in der Wärme aus einer syrupdicken Lösung in strahligen Krystallen an, die in offener Luft allmälig zerfliefsen.

Die Terbinerde hat noch nicht ohne alle Einmengung von den anderen erhalten werden können. Sie verhält sich zu Säuren, wie die vorhergehende, und ihre Salze schmecken süfs und zusammenziehend, aber sie nehmen in fester Form einen Stich in's Amethystrothe an, der jedoch nicht immer gleich stark ist, und der, gleichwie bei den Mangansalzen, von Nebenumständen abhängig zu sein scheint. Ihr schwefelsaures Salz giebt gröfsere Krystalle als das der vorhergehenden Erde, und diese Krystalle fatisciren ungefähr bei + 50°, wodurch sie dann milchweifs werden, aber ohne zu zerfallen. Ihr salpetersaures Salz bekommt während der Verdunstung fast immer einen Stich in's Rothe, ehe es anfängt sich abzusetzen. Es schiefst in strahligen Krystallen an, die sich deutlich in's Rosenrothe ziehen und nicht in der Luft zerfliefsen.

Das Erbinoxyd, erhalten durch Glühen des gefällten basischen salpetersauren Salzes oder des durch Kali gefällten Hydrats, ist dunkelgelb; beim Glühen des oxalsauren und des neutralen salpetersauren Salzes bleibt es viel blasser gefärbt zurück, weil es dann feiner zertheilt ist. Beim Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas giebt es ein wenig Wasser und wird farblos. Beim gelinden Glühen nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an, aber es nimmt dabei so wenig an Gewicht zu, dass es aussieht, als wäre es ein Oxyd-Oxydul, in welchem vielleicht ein Atom Oxyd mit mehr als mit einem Atom Oxydul verbunden ist. Es löst sich in Säuren ohne Farbe auf. Salzsäure löst es ohne deutlich erkennbare Entwickelung von Chlor auf. Sein Salz mit Schwefelsäure ist farblos, schmeckt süfs, krystallisirt wie das der vorhergehenden Erden, aber es fatiscirt nicht bei + 80°, auch nicht nach einer ganzen Woche. Sein salpetersaures Salz ist ebenfalls dem der vorhergehenden Erde ähnlich, aber die Lösung davon färbt sich nicht bei der Concentrirung, und das strahlige Salz, welches häufig farblos erhalten wird, aber zuweilen einen Stich in's Rothe erkennen lässt, zerfliefst nicht.

Die Eigenschaft der schwefelsauren Terbinerde, so leicht zu verwittern, bietet einen unterscheidenden Charakter dar, der um so werthvoller ist, da die Eigenschaften dieser Körper im Uebrigen einander so nahe stehen.

12. Zirconium.

Dieser brennbare Körper, welcher in dem Zustande, worin wir ihn kennen, hinsichtlich seiner äufseren Verhältnisse, sehr von den eigentlichen Metallen abweicht *), wird auf folgende Art erhalten: Fluorzirconkalium (flufssaures Zirconerde-Kali) wird gepulvert und zur Verjagung aller Feuchtigkeit erhitzt, hierauf in einer Röhre von Eisen oder Glas mit geschmolzenem Kalium auf die Weise innig vermengt, dass man Kalium und Salz schichtweise in die Röhre bringt, das Gemenge dann zum Schmelzen des Kaliums erwärmt und mit einem Stahldrahte mengt. Hierauf wird die Röhre über einer Spirituslampe oder zwischen Kohlen zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Kalium nimmt dabei die Stelle vom Zirconium ein, und die Masse besteht daher alsdann aus Fluorkalium, gemengt mit Zirconium. Nach dem Erkalten wird sie in Wasser geworfen, wobei eine geringe Gasentwickelung entsteht und sich ein schwarzes Pulver abscheidet, welches Zirconium ist und wohl ausgewaschen wird. Es gleicht in diesem Zustande vollkommen Kohlenpulver. Nach dem Trocknen erscheint es erdig, und nimmt durch Reiben mit einem harten Körper nicht den mindesten Glanz an. Es ist dagegen sehr entzündlich, verbrennt mit Lebhaftigkeit, fast mit Explosion, und zeigt dabei die paradoxe Eigenschaft, sowohl in Wasserstoffgas, als im luftleeren Raume, bei sehr gelinder Erwärmung theilweise zu Zirconerde zu verbrennen. Die Ursache hiervon ist, dass dieses Zirconium innig mit Zirconerdehydrat gemengt ist, durch dessen Wasser es verbrennt, während die plötzliche Entwickelung des Wasserstoffgases dabei eine Art schwacher Explosion bewirkt. Dieses Hydrat entsteht aber dadurch, dass ein Theil des angewandten Salzes nicht durch Kalium zersetzt wurde, und dass das, bei Behandlung der Masse mit Wasser unter Wasserstoffgas-Entwickelung entstehende Kali daraus dann

*) Wenn man nur die äufseren Charaktere des Zirconiums in Betracht zieht, so scheint es unter den Metalloiden, bei Bor und Kiesel, aufgestellt werden zu müssen. Da aber die Eigenschaften des Oxyds mit in Anschlag gebracht werden, und sich unter den Oxyden der Metalloide keines findet, welches Salzbasis ist, so habe ich es vorgezogen, das Zirconium hierher zu stellen.

Zirconerdehydrat fällte. Um dieses Hydrat wegzuschaffen, thut man am besten, zum Auswaschen kein kochendes Wasser anzuwenden und das Zirconium, ohne vorhergegangene Trocknung, in concentrirte, mit einem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu legen, womit es 6 — 8 Stunden lang bei + 40° digerirt wird. Die Säure löst allmälig das Hydrat auf und greift nur unbedeutend das Zirconium an, wiewohl sie immer eine geringe Wasserstoffgas-Entwickelung verursacht. Nachdem das Zirconerdesalz abfiltrirt ist, wird das Zirconium zuerst mit einer Auflösung von Salmiak, und, wenn dieser alles Chlorzirconium weggenommen hat, mit Weingeist ausgewaschen. Wäscht man es mit Wasser aus, so fängt das Durchgehende an, erst bräunlich und dann schwarz undurchsichtig zu werden, und es bleibt endlich nur noch so viel Zirconium auf dem Papiere zurück, dass es davon gefärbt ist. Das Zirconium wird dabei nicht vom Wasser aufgelöst, sondern vertheilt sich nur darin, so dass es mit durch das Papier geht. Es fällt dann nach und nach von selbst aus, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt, zumal wenn man sie erwärmt; es geht aber eben so gut durch das Papier, wenn es mit kochendem Wasser gewaschen wird. Setzt man zu der durchgelaufenen schwarzen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet sich das Zirconium sogleich aus.

Das mit Weingeist vom Salmiak befreite Zirconium stellt nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver dar, welches unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt, und sich durch starkes Aufdrücken zu glänzenden, graphitähnlichen Schuppen zusammendrücken lässt. Es besitzt in diesem Zustande nicht die Eigenschaft, die Elektricität zu leiten, wenigstens keine Elektricität von geringer Intensität, wie die Contacts-Elektricität. In Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume geglüht, verändert es sich nicht und schmilzt nicht bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt. Wird Zirconium im luftleeren Raume geglüht und die Luft dann, nach der Abkühlung des Gefäfses, wieder hineingelassen, so erhitzt sich das Zirconium, und ist das Gefäfs weit, oder wird das Zirconium ausgeschüttet, so entzündet es sich und brennt. Ist dagegen das Gefäfs blofs eine Röhre, und lässt man das Zirconium nach dem Einströmen der Luft erkalten, ehe man es herausnimmt, so entzündet es sich nicht beim Ausschütten. Dieses Phäno-

men scheint daher von derselben Art zu sein, als wenn Luft mit Kohle in Berührung gebracht wird, welche im luftleeren Raume geglüht worden ist, das heifst, es scheint auf der Condensirung der Luft in dem porösen Körper zu beruhen.

In offener Luft entzündet sich das Zirconium noch weit unter der Glühhitze, und verbrennt ruhig und mit starker Lichtentwickelung zu schneeweifser Zirconerde. Das hydrathaltige Zirconium brennt in einem Augenblick ab und wird umhergeworfen. Mit chlorsaurem Kali gemengt, entzündet es sich durch einen starken Schlag, verbrennt aber ohne Knall. In geschmolzenem Salpeter und in geschmolzenem chlorsauren Kali verbrennt es nicht unter anfangender Glühhitze. Mit kohlensaurem Kali gemengt und erhitzt, verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuererscheinung. Auch mit schmelzendem Borax verbrennt es, aber nur auf Kosten seines Wassers. Dasselbe geschieht, wenn es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen wird.

Von concentrirter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und bei fortgesetztem Kochen nur höchst unbedeutend, unter Entwickelung einer geringen Menge Wasserstoffgas. Salpetersäure und Königswasser zeigen kein gröfseres Auflösungsvermögen als jene. Fluorwasserstoffsäure degegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es mit besonders grofser Heftigkeit auf. Es wird nicht von den kaustischen Alkalien aufgelöst, wenn es mit ihrer Auflösung in Wasser digerirt oder gekocht wird.

Wir nehmen an, dass das Zirconium, gleich dem Aluminium, Beryllium u. a., nur zu Doppelatomen Verbindungen eingehe; sein Doppelatom wiegt 840,401 und wird mit Ƶr bezeichnet. Bis jetzt kennen wir nur ein einziges Oxyd vom Zirconium, nämlich:

Die Zirconerde. Diese Erde wurde 1789 von Klaproth entdeckt. Sie kommt in der Natur sehr sparsam und nur in sehr wenigen Verbindungen vor. Sie hat ihren Namen vom Minerale Zircon, welcher kieselsaure Zirconerde ist, und welcher, wenn er durchsichtig ist, zu den Edelsteinen gerechnet wird; ist er dunkelroth gefärbt, so wird er Hyacinth genannt, weshalb auch die Erde Hyacintherde genannt worden ist.

Die Zircone finden sich ziemlich häufig in den Syenit-Gebirgen auf der südöstlichen Küste von Norwegen, und in den gröfsten Krystallen bei Miask in der Gegend des Ilmensee's am Ural; Hyacinthe kommen in vulcanischem Sand in der Auvergne in Frankreich, auf Ceylon und an einigen anderen Stellen vor.

Die Zersetzung dieses Minerals geschieht durch Schmelzen mit Alkali. Um sie bei nur mäfsiger Glühhitze zu bewirken, ist es unumgänglich erforderlich, den Zircon mit Hydrat von Kali oder Natron zu schmelzen; diese aber greifen den Tiegel an, worin die Schmelzung geschieht. Man verfährt folgendermafsen: Man reibt den Zircon oder Hyacinth zu feinem Pulver und schlämmt dasselbe äufserst fein. Hierauf vermischt man das geschlämmte Pulver sehr genau mit 3mal so viel kohlensaurem Kali, und erhitzt es in einem Platintiegel zum gelinden Glühen; dann legt man mitten in die Masse nach einander, und so, dass es nicht unmittelbar den Tiegel berührt, kleine Portionen von Natronhydrat, welches, wenn es schmilzt, von dem porösen Salze eingesogen wird, wodurch man das Spritzen vermeidet, welches sonst das Entweichen des Wassers aus dem schmelzenden Hydrate verursacht. Man bedeckt dann den Tiegel mit dem Deckel und hält ihn $^3/_4$ Stunden lang im Weifsglühen. Die geschmolzene Masse wird hierauf in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, filtrirt, fast zur Trockne, aber nicht völlig trocken, abgedampft, hierauf mit mehr Wasser verdünnt, von der nun unauflöslich gewordenen Kieselsäure abfiltrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher Zirconerdehydrat ist, wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Bei stärkerer Hitze lässt sich der geschlämmte Zircon, nach Wöhler, durch blofses kohlensaures Natron vollständig zersetzen. Auf 1 Th. Zirconpulver nimmt man 4 Thle. wasserfreies kohlensaures Natron. Das innige Gemenge füllt man in einen Platintiegel, den man in einen runden Thontiegel stellt, auf dessen Boden man, zur Vermeidung der für den Platintiegel nachtheiligen, unmittelbaren Berührung mit dem Thontiegel, etwas Talkerde gelegt hat. Die so in einander gestellten, bedeckten Tiegel setzt man einer etwa $^1/_2$stündigen Hitze eines gewöhnlichen Windofens aus. Nach dem Erkalten findet man das Gemenge im Platintiegel geschmolzen. Man übergiefst diese

Masse mit Wasser, welches kohlensaures und kieselsaures Natron auflöst, unter Abscheidung eines schweren krystallinischen Pulvers, welches nach Scheerer's Beobachtung eine Verbindung von Zirconerde mit Natron ist, die man, nachdem die alkalische Flüssigkeit davon abgegossen ist, einigemal auswäscht und mit Salzsäure übergiefst, wodurch sie unter Erhitzung zersetzt wird, so dass sie sich dann beim Uebergiefsen mit Wasser vollständig auflöst. Aus der Auflösung fällt Ammoniak weifses, vollkommen reines Zirconerdehydrat.

Eine andere von Wöhler angegebene Methode besteht darin, dass man geschlämmtes Zirconpulver mit Zucker mengt, das Gemenge in einem bedeckten Gefäfse verkohlt und dann in einem Strome von trockenem Chlorgas glüht. Dadurch bildet sich Kieselsuperchlorid, welches gasförmig weggeht, und Chlorzirconium, welches sich in die kälteren Theile des Apparats sublimirt, worauf man es herausnehmen, auflösen und aus der Lösung die Zirconerde durch Ammoniak fällen kann.

Hat man sich zur Bereitung der Zirconerde der Hyacinthe von Ceylon oder von Expailly in Frankreich, welche man oft wohlfeil erhalten kann, bedient, und hat man vor dem Pulvern die Krystalle geglüht und nur diejenigen ausgewählt, welche ihre Farbe verloren haben, und klar, farblos und ohne Flecken geworden sind, so ist die daraus bereitete Zirconerde rein und frei von Eisenoxyd. Wendet man aber Zircone oder nicht ausgesuchte Hyacinthe an, so enthält sie viel Eisenoxyd, wovon sie befreit werden muss. Dieses kann auf mehrfache Weise geschehen:

1) Das Hydrat der Erde wird in Weinsäure aufgelöst und die Auflösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch nichts gefällt wird. Hierauf setzt man Ammonium-Sulfhydrat zu, welches das Eisenoxyd als Schwefeleisen ausfällt, das man in einer verkorkten Flasche und an einer warmen Stelle sich absetzen lässt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt, zur Trockne abgedampft, und die trockene Masse in einem offenen Tiegel so lange geglüht, bis sie weifs geworden ist. Sie ist nun eisenfreie Zirconerde. Es ist zu bemerken, dass das Schwefeleisen nicht ausgewaschen werden darf, weil das Waschwasser davon leicht etwas aufnimmt.

2) Eine neutrale Auflösung von Zirconerde wird mit einer

kochendheifs gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali in Wasser vermischt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Das Kalisalz entzieht dem Zirconerdesalz einen Theil seiner Säure, wird saures schwefelsaures Kali, und es wird ein eisenfreies basisches Zirconerdesalz niedergeschlagen, welches mit Wasser wohl ausgewaschen und hierauf mit einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, zur Abscheidung aller Schwefelsäure, digerirt, dann wohl ausgewaschen und getrocknet wird. Die mit schwefelsaurem Kali gefällte Auflösung enthält noch etwas Zirconerde, welche mit Alkali ausgefällt und derselben Operation unterworfen werden kann.

3) Zirconerdehydrat wird noch feucht mit einer Auflösung von Oxalsäure gekocht, welche das Eisenoxyd auflöst und die Zirconerde als oxalsaure unaufgelöst lässt. Sie kann ausgewaschen und geglüht oder mit kaustischem Alkali, zur Ausziehung der Oxalsäure, behandelt werden.

4) Chlorzirconium mit Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure wird zur Krystallisation abgedampft. Die Krystalle werden sorgfältig mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen, welche das Eisen auszieht, aber nur unbedeutend vom Chlorzirconium auflöst, welches dann in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

5) Endlich giebt Berthier folgende Methode als sicher und leicht an: Man fällt entweder eine eisenhaltige Auflösung von Zirconerde mit einem Gemenge von Ammoniak und etwas Ammonium-Sulfhydrat, oder man leitet zuerst bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, und fällt dann mit Ammoniak, wobei sie in einer verschliefsbaren Flasche enthalten sein muss, in welcher man sie nachher sich klären lässt. Nachdem sie sich geklärt hat, wird sie abgegossen oder mit einem Heber abgezogen. Sie muss nothwendig Schwefelammonium im Ueberschuss enthalten, weil man sonst nicht sicher sein kann, dass sich alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt hat. Der in der Flasche zurückbleibende schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Schwefeleisen und Zirconerde. Zur Trennung beider giefst man in die Flasche eine Lösung von Schwefligsäuregas in Wasser, welche das Schwefeleisen augenblicklich auflöst und die Zirconerde schneeweifs zurücklässt. Sie wird auf ein Filtrum genommen und ausgewaschen. Verliert die zugegossene Flüssigkeit allen Geruch,

so muss mehr hinzugegossen werden; denn dieses ist alsdann ein Beweis, dass die Säure mit Eisenoxydul gesättigt worden ist, und es kann dann Schwefeleisen in der Zirconerde zurückbleiben. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält schwefligsaures Eisenoxydul und etwas schwefligsaure Zirconerde aufgelöst. Wird sie gekocht, so fällt die Zirconerde vollständig heraus, und auch diese ist eisenfrei. — Eine eisenfreie Zirconerde darf nicht von Schwefelkalium oder Schwefelammonium geschwärzt werden.

Die reine geglühte Zirconerde stellt ein weifses Pulver dar, welches unschmelzbar ist, und in der Löthrohr-Flamme mit einem blendenden Glanze leuchtet. Sie ist so hart, dass sie Glas ritzt. Ihr spec. Gewicht ist 4,3. Klaproth giebt an, dass die Zirconerde in starker Hitze zusammensintere; ich habe dies nicht so gefunden, und es kann dies nur bei Gegenwart von fremden Einmengungen stattfinden. Geglühte Zirconerde ist in Säuren unauflöslich, die concentrirte Schwefelsäure ausgenommen. Die beste Art, der geglühten Zirconerde ihre Auflöslichkeit wieder zu geben, ist, dass man sie zu feinem Pulver reibt, hierauf mit Schwefelsäure übergiefst, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, und sie dann so lange in einem Platintiegel digerirt, bis das Wasser verdampft ist, worauf der Ueberschuss von Säure bei einer nicht zum Glühen reichenden Temperatur abgeraucht wird. Es bleibt schwefelsaure Zirconerde zurück, welche in kaltem Wasser schwierig, in kochendem aber leicht auflöslich ist.

Die Zirconerde besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zirconium . . .	73,69 . . .	2
Sauerstoff . . .	26,31 . . .	3

Atomgewicht: 1140,401 = $\dddot{Z}r$.

Das *Hydrat* der Zirconerde, welches aus den Auflösungen der Erde durch kaustisches Ammoniak gefällt wird, ist eine voluminöse, weifse, halb gelatinöse Materie, welche sich im feuchten Zustande sogleich in Säuren auflöst, welche aber, mit kochendem Wasser gewaschen oder getrocknet, nur sehr langsam, selbst von concentrirten Säuren, aufgelöst wird. Es schrumpft während des Trocknens sehr stark ein und wird durchscheinend, wenn es trocken wird. Wird es zum Glühen erhitzt, so entsteht eben beim anfangenden Rothglühen eine

Feuererscheinung, gerade so, als wenn die Erde für einen Augenblick Feuer gefangen hätte und brenne. Man glaubte eine Zeit lang, dass diese Erscheinung mit dem Entweichen des Wassers gleichzeitig sei, aber dieses geschieht zuerst, und dann tritt erst die Feuererscheinung ein. Es ist dies ein Uebergang zu einer andern isomerischen Modification. Die Zirconerde ist nach dieser Feuererscheinung in Säuren unauflöslich. Die nach dem Glühen des Hydrats zurückbleibende Erde bildet Stücke, welche nicht vollkommen weifs sind, und den Glanz und die Farbe von ächten Perlen haben.

Das Hydrat der Zirconerde ist in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniumoxyd auflöslich. Die Auflösung geht schwierig und langsam vor sich. Die fixen kohlensauren Alkalien lösen das Hydrat nicht auf; fällt man aber ein Zirconerdesalz mit kohlensaurem Alkali, und setzt letzteres im Ueberschuss zu, so wird die Zirconerde aufgelöst. Dies geschieht am besten so, dass die Zirconerde-Auflösung in die Auflösung des kohlensauren Alkali's unter beständigem Umrühren eingetropft wird. Setzt man vom Zirconerdesalz mehr zu, als sich sogleich auflösen kann, so dass sich ein Theil des Niederschlages sammeln kann, so wird dieser dann nur äufserst langsam aufgelöst. Das zweifach kohlensaure Alkali löst viel mehr Zirconerde auf, als das gewöhnliche neutrale kohlensaure Alkali. Wenn diese Auflösung gesättigt ist, so trübt sie sich beim Kochen und die Zirconerde fällt in dem Grade nieder, als die Kohlensäure entweicht. Die in der Auflösung zurückbleibende Erde wird nicht mehr durch Kochen gefällt; sie kann aber durch Beimengung von Salmiak und nachheriges Kochen erhalten werden, weil das kohlensaure Ammoniumoxyd, welches dann das Auflösungsmittel wurde, verfliegt und die Erde zurücklässt. Die durch Kochen ausgefällte Erde ist Hydrat und enthält keine Kohlensäure Aus einer gesättigten Auflösung von kohlensaurer Zirconerde in kohlensaurem Ammoniumoxyd setzt sich die Erde beim Erhitzen in Form einer Gallerte ab, und wenn diese auch noch so lange mit einem Ammoniumsalz gekocht wird, so wird nichts davon aufgelöst, wie dies der Fall mit der Yttererde und Beryllerde ist, wenn sie auf gleiche Weise behandelt werden.

Das Zirconerdehydrat besteht aus:

		Procente.	Atome.
	Zirconerde . .	87,11 . .	2
	Wasser . . .	12,89 . .	3
Atomgewicht		$= \dddot{Z}r^2 \dot{H}^3$.	

Die Zirconerde hat eine grofse Neigung, basische Salze zu geben, wovon mehrere in Wasser auflöslich sind. Ihre neutralen Salze schmecken rein zusammenziehend, ohne Einmengung von süfs. Die Zirconerde unterscheidet sich von den übrigen eigentlichen Erden am leichtesten durch ihre Eigenschaft, aus einer neutralen Auflösung durch Zusatz von schwefelsaurem Kali gefällt zu werden.

Schwefelzirconium. Es wird erhalten, wenn Zirconium mit Schwefel in Wasserstoffgas oder im luftleeren Raume erhitzt wird. Die Verbindung geht mit schwacher Feuererscheinung vor sich. Das Schwefelzirconium ist ein pulverförmiger Körper, von dunkel zimmetbrauner Farbe, welcher nicht die Elektricität leitet und unter dem Polirstahle weder Glanz noch Zusammenhang annimmt. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht aufgelöst, Königswasser greift es im Kochen langsam an, Fluorwasserstoffsäure löst es leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf. Von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und wenn sie beide zusammengeschmolzen werden, erhält man Schwefelkalium und Zirconerde.

Kohlenstoffzirconium scheint zu entstehen, wenn man die Reduction des Zirconsalzes mit kohlehaltigem Kalium vornimmt. In diesem Falle riecht das Zirconium, bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, wie Gusseisen, wenn es mit derselben Säure behandelt wird. Beim Glühen giebt es eine graue Zirconerde, welche unverbrannte Kohle so innig umschliefst, dass es schwer hält, die Erde weifs zu brennen.

13. Thorium.

Dieses Metall kommt im oxydirten Zustande namentlich mit Kieselsäure verbunden vor, und ist zuerst auf der Insel Lövön, in der Nähe von Brevig, einer kleinen Seestadt in Norwegen, gefunden worden. Es bildet in dieser Verbindung ein schwarzes, glänzendes, dem Obsidian ähnliches Mineral, den Thorit. Derselbe enthält davon 57 Proc. seines Gewichts, und, aufser Kieselsäure, Kalkerde, Talkerde, die Oxyde von

Eisen, Mangan, Uran, Zinn und Blei, etwas Alkali und Wasser. Das Mineral wurde im Herbst 1828 vom Pfarrer Esmark entdeckt. Bei der Analyse fand ich darin das neue Metall, dessen Name von dem alten scandinavischen Gotte Thor abgeleitet ist. Wöhler hat es nachher noch in einem zweiten Minerale gefunden, welches er Pyrochlor genannt hat, und welches sowohl in Norwegen mit dem Thorit zusammen, als auch bei Miask im Ural vorkommt. Zuletzt fand es Kersten in noch einem andern Mineral von Miask, im Monazit.

Das Thorium wird aus dem wasserfreien Chlorthorium vermittelst Kalium reducirt, ganz so wie bei der Reduction des Aluminiums angegeben ist. Auch kann es aus dem Doppelsalze aus Fluorthorium und Fluorkalium vermittelst Kalium reducirt werden, wiewohl weniger vollständig. Die Reduction lässt sich, weil die dabei entstehende Hitze nicht sehr heftig ist, in gläsernen Gefäfsen vornehmen. Die erkaltete Masse wird in Wasser geworfen, welches das Kaliumsalz auflöst, das überschüssige Kalium oxydirt und das Thorium zurücklässt, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird. Es bildet in diesem Zustande ein schweres, dunkel bleigraues Pulver, welches beim Reiben metallischen Strich giebt, und überhaupt dem Aluminium sehr ähnlich ist. Weder von kaltem noch von warmem Wasser wird es oxydirt. An der Luft gelinde erhitzt, entzündet es sich noch lange unter der Glühhitze, und verbrennt mit einer ungewöhnlich leuchtenden Feuererscheinung, wobei es als eine zusammenhängende, am Volumen sehr vergröfserte Feuermasse erscheint. Es verwandelt sich dabei in ein weifses Oxyd, die Thorerde, an der man keine Spur von Schmelzung bemerkt. Die glänzende Verbrennung, die von dem vertheilten Zustande des Metalls abhängt, scheint anzudeuten, dass bei dieser anscheinend grofsen Hitze kein Theil des Metalls vor dem Verbrennen zum Schmelzen gelangt.

Mit Säuren übergossen, löst sich das pulverförmige Thorium unter Wasserstoff-Entwickelung anfangs zwar etwas auf; diese Einwirkung ist jedoch bald wieder beendigt, und es widersteht nachher ziemlich gut der auflösenden Kraft der wässerigen Schwefelsäure und Salpetersäure, mit denen es sich alsdann digeriren lässt, ohne davon bedeutend aufgelöst zu werden; nach längerer Einwirkung geht indessen die Auflösung vollständig vor sich. Auf diese Weise kann man, wie bei dem

Zirconium, durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure, eingemengtes Thorerdehydrat ausziehen. Salpetersäure wirkt, sonderbar genug, weniger darauf als Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure dagegen wird das Metall in der Kälte langsam, in der Wärme rasch und unter Wasserstoff-Entwickelung aufgelöst. Fluorwasserstoffsäure wirkt ungefähr wie Schwefelsäure. — Kaustische Alkalien sind auf nassem Wege ohne Wirkung darauf.

Das Atom des Thoriums wiegt 744,900 und wird mit Th bezeichnet. — Vom Thorium ist nur ein einziges Oxyd bekannt, nämlich:

Die Thorerde. Aus dem Thorit wird sie folgendermafsen abgeschieden: Man digerirt das gepulverte Mineral mit Chlorwasserstoffsäure. Unter Entwickelung von Chlor verwandelt sich die ganze Masse in eine gelbe Gallerte, welche man im Wasserbade eintrocknet. Die Salzmasse zieht man mit Wasser aus, und leitet durch die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas, wodurch etwas Schwefelblei und Schwefelzinn gefällt wird. Nach abermaligem Filtriren wird aus der Flüssigkeit die Thorerde durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, abfiltrirt und gewaschen. Sie ist nun noch durch die Oxyde von Eisen, Mangan und Uran verunreinigt. Noch feucht löst man daher den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf, und verdampft die Auflösung in der Wärme, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist. Während des Abdampfens setzt sich eine weifse, lockere, weiche Masse in Menge ab; sie ist neutrale schwefelsaure Thorerde. Diese hat nämlich die sonderbare Eigenschaft, in heifsem, besonders kochendem Wasser sehr unbedeutend löslich zu sein. Man giefst davon die saure Flüssigkeit ab, und wäscht von dem auf ein Filtrum gebrachten weifsen Salze die noch anhängende Mutterlauge aus, trocknet es, und setzt es einer strengen Glühhitze aus. Die Erde bleibt hierauf rein und weifs zurück. — Die abgegossene saure Flüssigkeit und das Waschwasser werden, da sie noch Thorerde enthalten, bis zu einem kleineren Volumen eingedampft, mit kohlensaurem Kali gesättigt und alsdann mit einer kochendheifs gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Nach dem Erkalten ist mit dem überschüssig zugesetzten schwefelsauren Kali ein Doppelsalz von schwefelsaurem Thorerde-Kali herauskrystallisirt, welches in einer gesättigten Auflösung des

ersteren Salzes durchaus unlöslich ist. Nachdem es mit einer solchen Auflösung abgewaschen ist, wird es in warmem Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Glühen liefert der Niederschlag eine, durch eine Spur von Manganoxyd gelblich gefärbte Erde, die übrigens nach der ersteren Methode zu reinigen ist. — Nur durch Glühen lässt sie sich vollkommen isolirt erhalten.

Die Thorerde ist weifs; eine höchst unbedeutende Spur von Manganoxyd ertheilt ihr einen Stich in's Gelbliche. Unter den Erden ist sie die schwerste; ihr specifisches Gewicht ist 9,402. Weder für sich allein, noch mit Säuren verbunden, ist sie durch Kalium zersetzbar.

Mit Wasser verbindet sich die Thorerde zu einem Hydrat, welches man durch Fällung eines aufgelösten Thorerdesalzes mit überschüssigem kaustischen Ammoniak erhält. Es ist, gleich dem Thonerdehydrat, gallertartig, und schrumpft beim Trocknen sehr stark ein. Wird es in der Luft getrocknet, so zieht es Kohlensäure an; um es rein zu behalten, muss es daher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Noch feucht, ist das Hydrat in Säuren sehr leicht löslich; weit schwieriger im getrockneten Zustande. Die gesättigten Auflösungen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack, ohne sauren, salzigen oder bitteren Beigeschmack. Von kaustischen Alkalien wird das Thorerdehydrat nicht aufgelöst, ziemlich leicht dagegen von kohlensauren. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es in gröfserer Menge löslich, als in der Wärme. Wird eine gesättigte Lösung von Thorerdehydrat in kohlensaurem Ammoniumoxyd in einer gut verschlossenen Flasche bis zu $+ 60^0$ erhitzt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem sich ein grofser Theil des Hydrats ausscheidet; beim Erkalten löst es sich aber nach einigen Stunden wieder auf. Eine solche Auflösung wird nicht von kaustischem Ammoniak gefällt (wie es bei der Zirconerde der Fall ist); im Gegentheil ihr Auflösungsvermögen wird dadurch erhöht. — Die durch Glühen des Hydrats dargestellte Thorerde ist sehr hart und nur schwierig fein zu pulvern.

Die geglühte Erde ist in Säuren unlöslich, die Schwefelsäure ausgenommen; mit der verdünnten Säure übergossen und bei einer Temperatur damit digerirt, bei welcher die überschüssige Säure verdunstet, erhält man eine in Wasser lösliche Salzmasse.— Von kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird die Erde

weder auf dem nassen, noch dem trockenen Wege aufgelöst; und damit geglüht, wird sie in Säuren nicht löslicher; Wasser zieht das Alkali aus, und versucht man nun, die Erde auszuwaschen, so geht sie als eine Milch durch das Filtrum. Durch Zusatz von Salmiak oder Säure scheidet sie sich wieder aus der Flüssigkeit ab.

Vor dem Löthrohr erhitzt, erleidet die Thorerde keine Veränderung. Von Borax und Phosphorsalz wird sie in geringer Menge aufgelöst; ist die geschmolzene klare Kugel damit gesättigt, so wird sie beim Erkalten milchweifs. Eine erkaltete, klar gebliebene Kugel wird aber nicht milchig durch Flattern, wie es mit Beryllerde, Yttererde und Zirconerde der Fall ist.

Die Thorerde unterscheidet sich von den übrigen Erden durch folgende Merkmale: *a*) durch die ganz charakteristische Eigenschaft ihres schwefelsauren Salzes, im Kochen gefällt zu werden, und sich nachher in kaltem Wasser langsam, aber vollkommen wieder aufzulösen. *b*) Von Thonerde und Beryllerde unterscheidet sie sich durch ihre Unlöslichkeit in kaustischem Kali; *c*) von der Yttererde durch ihre Eigenschaft, mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz zu geben, welches in einer gesättigten Lösung des letzteren Salzes unlöslich ist. Das Yttererdesalz bleibt dabei aufgelöst. *d*) Von der Zirconerde dadurch, dass die Auflösungen dieser letzteren nicht durch Cyaneisenkalium gefällt werden, die neutralen Thorerdesalze aber einen starken weifsen Niederschlag damit geben. Das schwefelsaure Zirconerde-Kali, einmal niedergeschlagen, ist in reinem Wasser gröfstentheils unauflöslich, während dagegen das Thorerde-Doppelsalz in reinem Wasser vollkommen löslich ist.

Die Thorerde steht in ihren Verwandtschaften den meisten Erden nach. Auf nassem Wege wetteifert sie mit der Zirconerde; auf trockenem Wege aber sind ihre Verbindungen viel leichter zersetzbar, als die der Zirconerde, was von der besondern Wirkung, welche die Wärme auf die Thorerde ausübt, abzuhängen scheint, zufolge deren ihre Verwandtschaft zu anderen Körpern aufgehoben wird. Wahrscheinlich beruht dies auf einem Uebergang zu einer andern isomerischen Modification.

Wir nehmen in der Thorerde 1 Atom von jedem Element an; sie besteht aus:

	Procente.	Atome.
Thorium . .	88,165 . .	1
Sauerstoff .	11,835 . .	1

Atomgewicht 844,900 = $\dot{Th}$.

Das Hydrat besteht aus 1 Atom Thorerde und 1 Atom Wasser, $\dot{Th}\dot{\dot{H}}$, und enthält 11,75 Procent Wasser.

Schwefelthorium entsteht, wenn Thorium mit Schwefel erhitzt wird. Sobald der Schwefel abdestillirt ist, entzündet sich das Metall im Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelthorium. Es ist ein dunkelgelbes Pulver, welches beim Reiben zwar glänzend, aber nicht metallglänzend wird. In einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, erleidet es keine Veränderung; in einer an beiden Enden offenen Röhre erhitzt, giebt es Schwefel und verbrennt ohne besondere Heftigkeit zu Thorerde. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es selbst in der Wärme wenig angegriffen. Bei der ersten Berührung giebt es eine Spur von Schwefelwasserstoffgas, bleibt aber nachher unverändert. Von Königswasser wird es mit Hülfe der Wärme vollkommen aufgelöst. Die Auflösung enthält schwefelsaure Thorerde.

Phosphorthorium entsteht beim Erhitzen von Thorium in gasförmigem Phosphor. Die Vereinigung geht mit Feuer vor sich. Es ist dunkelgrau, metallglänzend, wie Graphit, wird vom Wasser nicht verändert, und verbrennt beim Erhitzen in offener Luft unter Zurücklassung eines phosphorsauren Salzes.

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

1. Selen. (*Selenium.*)

Dieser Körper wurde, im Jahr 1817, auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft mit Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure zu Gripsholm bediente. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher bei einer Prüfung vor dem Löthrohre wie fauler Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch war von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Gahn bemerkte dabei, dass er bei den Röstgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, öfter einen Geruch nach Tellur bemerkt hätte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs in der Absicht anstellte, um das Tellur abzuscheiden, wobei aber kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung; ich fand, dass die Masse einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnlich ist. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selen, vom griechischen Worte Σελήνη, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Das Selen scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. In Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Skrickerum in Småland,

vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobwürfligen Bleiglanz. In Norwegen und Ungarn ist es im Tellur-Wismuth vorgekommen; auch scheint es in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und neuerlich ist es von Zinken auf dem Harz entdeckt worden, wo es in reichlichster Menge in Verbindung mit Blei, Kupfer und Quecksilber vorkommt; Stromeyer fand dasselbe in Verbindung mit Schwefel in vulcanischen Producten von den Liparischen Inseln, H. Rose fand es in einem Zinnober von S. Onofre in Mexico; zuweilen findet man es in der Schwefelsäure.

Was die Gewinnung dieses Metalls betrifft, so will ich die Methode angeben, deren ich mich bediente, um es aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm abzuscheiden, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzte, wenn Fahluner Schwefel angewandt wurde. Dieser Schlamm enthält eine gewisse Menge Selen, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei, vermischt. Der Process, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muss mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selen herrührende rothe Farbe verloren, und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutziggrünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selen, in Begleitung von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutzig gelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den ungelösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, als bis er eine rein citrongelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das Meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun

ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Chlorquecksilber, ein wenig Arseniksäure und sehr viel seleniger Säure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt, wodurch das Zinnoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platintiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte, oder etwas mehr, vorher feingeriebenem Salmiak vermischt, worauf die Masse in eine gläserne Retorte gebracht, und einer allmälig vermehrten Hitze ausgesetzt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selen enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selen als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selen reducirt ist.

Die Theorie dieser Operation ist, dass von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen nur das selenigsaure zu selenigsaurem Ammoniumoxyd zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dass der Wasserstoff des Ammoniums auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure oxydirt, und sich Selen unter Entwickelung von Stickgas reducirt, wobei letzteres einen Antheil Selen, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt.

Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selen unaufgelöst zurücklässt, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selen; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nun in kleinen Portionen wässerige schweflige Säure zu, welche das Selen reducirt und in schwarzen Flocken niederschlägt.

Wöhler hat später eine einfachere und rascher ausführbare Methode angegeben: Man vermischt den ausgewaschenen und getrockneten Selenschlamm mit Salpeter und halb so viel kohlensaurem Kali und wirft das Gemenge in kleinen Portionen nach einander in einen erhitzten Tiegel, wodurch Schwefel und Selen auf Kosten der Salpetersäure in Säuren verwandelt werden. Die abgebrannte Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt, damit bis zu einem geringen Volumen eingekocht, dann mit schwefligsaurem Gas gesättigt, und zuletzt bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich die schweflige Säure auf Kosten der Selensäure in Schwefelsäure verwandelt, und das Selen in Gestalt einer rothen flockigen Masse niedergeschlagen wird und sich während des Kochens zusammenzieht und grauschwarz wird. Die Operation wird so lange fortgesetzt, als schweflige Säure noch etwas fällt.

Aus natürlichen Selenmetallen kann das Selen auf ähnliche Weise ausgezogen werden. Wöhler hat inzwischen noch eine andere Methode zu deren Behandlung angegeben. Das Mineral wird zu Pulver gerieben, das Pulver mit verdünnter Salzsäure behandelt, um kohlensaure Erden auszuziehen, dann ausgewaschen und getrocknet. Darauf wird es sehr genau mit einer gleichen Gewichtsmenge wohl verkohlten Weinsteins (schwarzen Flusses) gemengt, das Gemenge in einen Tiegel geschüttet und darin mit einer Schicht von Kohlenpulver bedeckt. Der Tiegel wird mit seinem Deckel versehen und einer einstündigen, mäfsigen Glühhitze ausgesetzt. Die erkaltete Masse wird rasch zu Pulver gerieben, dasselbe auf ein trocknes Filtrum gebracht und darauf mit durch Auskochen wohl von Luft befreitem kochendheifsen Wasser übergossen, mit dem man es dann mittelst einer Waschflasche fortwährend bedeckt erhält, bis das durchgehende nicht mehr gefärbt ist. Durch diese Operation wird das Kali zu Kalium reducirt, welches sich mit dem Selen vereinigt, und das Metall (Kupfer, Blei, Silber) abscheidet, mit dem das Selen verbunden war. Das Wasser löst das Selenkalium auf und bildet damit eine braunrothe Lösung. Auf dem Filtrum bleibt das Metall zurück, gemengt mit einem Ueberschuss an Kohle. Die durchgegangene Flüssigkeit wird in flache Schalen gegossen, so dass sie die Luft mit grofser Oberfläche berührt, wodurch sich das

Kalium auf Kosten der Luft zu Kali oxydirt und das Selen auf der Oberfläche abscheidet, eine graue, graphitähnliche Masse bildend, die von Zeit zu Zeit niedergestofsen wird. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so hat sich das Selen abgeschieden. Nach dem Abwaschen wird es getrocknet und in einer Glasretorte im Sandbade destillirt. In der Retorte bleibt gewöhnlich ein wenig Selenmetall zurück, welches der alkalischen Flüssigkeit gefolgt war. Die farblose Flüssigkeit, aus der sich das Selen abgesetzt hat, kann eine kleine Quantität von selenigsaurem Kali enthalten, aus dem sich das Selen abscheidet, wenn man darin das Alkali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, dann in die Flüssigkeit schwefligsaures Gas leitet und dieselbe kocht. Dieser Rückhalt ist jedoch meist höchst unbedeutend.

Eine sehr einfache Methode, das Selen aus dem Schwefelselen abzuscheiden, besteht darin, dass man letzteres in kaustischem Kali auflöst, wobei die etwa in dem Schwefelselen enthaltenen Selenmetalle ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt die Auflösung und lässt sie eine Zeit lang in einem offenen Gefäfse digeriren. Kalium und Schwefel oxydiren sich, und das Selen schlägt sich in Gestalt eines schwarzen oder dunkelbraunen Pulvers allmälig nieder. Enthält die Flüssigkeit mehr Schwefel, als sich in Form von unterschwefliger Säure mit dem Kali verbinden kann, so schlägt sich dennoch keiner mit dem Selen nieder; denn so lange von diesem letzteren in der Flüssigkeit zurückbleibt, enthält diese kein Fünffach-Schwefelkalium. Dieses bildet sich erst nach der Fällung des Selens durch den Einfluss der Luft, und erst wenn alles Kalium in Fünffach-Schwefelkalium umgewandelt ist, fängt Schwefel an, sich abzusetzen. Enthält im Gegentheil die Flüssigkeit überschüssiges Kali, so muss man abwarten, bis sich aller Schwefel gesäuert hat; dann erst fängt das Selen an, sich abzusetzen.

Das Selen ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es ist also für die Chemiker von grofsem Interesse, sich dasselbe leicht verschaffen zu können; zu deren Bedarf wird es gegenwärtig auf der Wilhelmshütte auf dem Harz aus selenhaltigen Silbererzen im Grofsen gewonnen, und in Gestalt 3 Zoll langer und federspuldicker Cylinder in den Handel gegeben.

Das metallische Selen hat folgende Eigenschaften:

Wenn es nach vorhergegangener Destillation erkaltet, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, in's Rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, polirtem Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlig, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallglänzend. Lässt man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selen die vorhergenannten äufseren Charaktere. Das Selen ist wenig geneigt, krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Ammonium-Selenhydrat langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, während die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergröfserungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäfsig ist, aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipeden aussehen. Sogar in der Flüssigkeit selbst schiefst Selen auf den Seiten des Glases an, in dem Grade, als sie durch die Einwirkung der Luft zersetzt wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet worden ist.

Die Farbe dieses Körpers ist sehr veränderlich. Ich habe angeführt, dass sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel in's Braune spielend ist, und dass die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schwefliger Säure, ist es zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von seleniger Säure in Wasser mit schwefliger Säure oder mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäfse gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung

der schwefligen Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selen zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon gepulvert werden. In dünnen Lagen ist das Selen durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, in bedeutendem Grade biegsamen Fäden ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Faden ist, im zurückgeworfenen Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth. Giefst man Selen auf ein Spiegelglas aus, von dem es sich nach dem Erkalten leicht ablösen lässt, so besitzt, nach der Beobachtung von Marx, die so gebildete polirte Oberfläche ein Vermögen, das Licht zu reflectiren und zu polarisiren, welches das des Schwefels weit übertrifft und dem des Diamants nahe kommt.

Wird Selen bis nahe zum Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es in's Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Chlorgases ist. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfliefsen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selen in der offenen Luft, oder in weiten Gefäfsen, worin das Selengas von der von aufsen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehen eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher

ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, dass eine Oxydation stattfindet.

Das Selen leitet nicht die Wärme. Man kann es zwischen den Fingern halten und es einige Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne dass man die Hitze empfindet. Seine specifische Wärme ist, nach Regnault = 0,0837, nach De la Rive und F. Marcet = 0,0834. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selen, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, dass es den Conductor berührte, so gab dieser $3/4$ Zoll lange Funken, so oft ein Ableiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selen mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funke über die Oberfläche des Selens und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Selens gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, dass der Schlag über die Oberfläche des Selens ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Selens keine so deutlichen Spuren von Elektricität erregen können, dass dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte. Indessen soll es, nach v. Bonsdorff, durch Reiben in sehr trockner Luft wirklich idioelektrisch werden.

Das Selen ist nicht hart, es wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selen inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht. Sein specifisches Gewicht in Gasform, aus dem Atomgewicht berechnet, ist = 5,46613.

Nach Magnus ist das Selen in concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure mit schön grüner Farbe löslich, und zwar ohne Zersetzung der Säure und ohne Oxydation des Selens. Von Wasser wird es daraus wieder mit rother Farbe nieder-

geschlagen. Diese Löslichkeit erklärt, warum es bisweilen in der käuflichen Schwefelsäure enthalten ist. Bereitet man mit selenhaltiger Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine etwas gelbliche Säure, welche Selen enthält, das sich nach und nach, aber nicht vollständig, in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Nach Fischer ist Silber ein sehr empfindliches Reagens auf das in solcher Auflösung enthaltene Selen, indem es von der geringsten Spur Selen auf der Oberfläche geschwärzt wird. Das Selen löst sich auch in Salpetersäure auf; dabei aber oxydirt es sich, wie ich weiter unten näher angeben werde.

Das Atom des Selens wiegt 494,583 und wird durch Se ausgedrückt; in den Fällen, wo es als Basenbilder in eine Verbindung eingeht, kann es mit einem – über dem Radikal bezeichnet werden, z. B. Selenkalium = $\overline{K}$.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff. Das Selen hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren, aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äufseren Kante der Flamme eine schöne, rein azurblaue Farbe, und das Selen verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Selens. In Sauerstoffgas kann Selen angezündet werden und bildet dann die selenige Säure.

1. *Selenoxyd.* Wenn das Selen in einem mit atmosphärischer Luft angefüllten Kolben erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in dem Kolben befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit etwas Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, auf Lackmuspapier schwach sauer zu reagiren, und vom Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil seleniger Säure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, so erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens blofs in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar

keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselen in Königswasser auflöst, so dass die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zersetzt wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die selenige Säure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selen, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden selenige Säure und Selen zusammengemischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, ertheilt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in gröfserer Menge, als von Wasser absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben. Es gehört mithin zur Klasse der Suboxyde.

2. *Selenige Säure.* Erhitzt man Selen in einem mit Sauerstoffgas angefüllten Gefäfse, so verfliegt es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selen in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen lässt, so entzündet es sich im Augenblick, wo es in's Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weifsen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei selenige Säure gebildet und sublimirt wird. Das Selen verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überschüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergiefst man Selen mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selen mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selen backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit in concentrirtem Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Lässt man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schiefsen darin grofse prismatische Krystalle an, die der

Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind wasserhaltige selenige Säure.

Wird Selen in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Selens erhalten. Auch wenn selenige Säure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selenigsaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von seleniger Säure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit dem Chlor und die selenige Säure bleibt, in Form einer weifsen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses stattfindet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie daher beide auf einmal erhitzt werden, so wird die selenige Säure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an, sich zu verflüchtigen. Das Gas der selenigen Säure ist dunkelgelb, etwas blasser als das Gas des Selens, und kann dem Ansehen nach nicht vom Chlorgase unterschieden werden.

Das Selenigsäuregas condensirt sich auf kälteren Theilen des Apparats in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Gröfse bis zu der Länge von einigen Zollen erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an. Sie ist nun wasserfreie selenige Säure.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die selenige Säure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Lässt man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, dass die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet,

ganz so wie es mit geschmolzener Borsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion seleniger Säure so schnell zu wägen, dass sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser ausgezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die selenige Säure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurücklässt. Die gasförmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen, welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheifsen Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheifse Auflösung von seleniger Säure in Wasser schiefst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen von wasserhaltiger seleniger Säure. Während eines allmäligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren aus concentrischen Strahlen.

Die selenige Säure wird ebenfalls leicht und in grofser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von seleniger Säure in Alkohol, so wird ein wenig Selen reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von gewöhnlichem Aether und Salpeter-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dass sich bei der Sättigung des Destillats mit Chlorcalcium kein Aether abscheiden liefs. Es blieb selenige Säure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von seleniger Säure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch aufgelöst enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selen. Der widrige Geruch des Destillats hat mich verhindert, dies näher zu untersuchen. Wahrscheinlich gehört er einer Verbindung des Selens mit einem zusammengesetzten Radical, z. B. Aethyl oder Elayl, an. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Die selenige Säure wird sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von seleniger Säure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Chlor. Setzt

man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selen wird allmälig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige selenige Säure mit Schwefelsäure vermischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht die Fällung nur sehr langsam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit Arsenik aufgelöst, so wird das Selen äufserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selen lässt, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Seleneisen zurück. Nach Fischer wird das Selen durch Silber und durch alle Metalle, welche das Silber fällen, niedergeschlagen. Dies geschieht aber nur mit der selenigen Säure, und nicht mit der Selensäure.

Die beste Methode, Selen aus seleniger Säure oder selenigsauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schwefligsaures Ammoniumoxyd zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie schweflige Säure, durch welche das Selen nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist anfangs klar, fängt dann an, gelb zu werden, trübt sich, wird darauf zinnoberroth, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selen wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, muss man die Flüssigkeit kochen, und zwar muss dieses Kochen noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schwefligsaures Ammoniumoxyd zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schwefliger Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dass die Salpetersäure von der schwefligen Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, und das trockene Salz aufgelöst und die Fällung mit schwefliger Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dass, wenn selenige Säure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak vermischt und erhitzt wird,

sich selenigsaures Ammoniumoxyd bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selen zurücklässt. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selen, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dass die in der Retorte befindliche obere Salzschicht unzersetzte selenige Säure enthält, so dass die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schwefliger Säure gefällt wird. Ich habe bei dieser Reduction immer bemerkt, dass sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selen sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selen verbunden, und die während der Reduction sich entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Die selenige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen	71,21	1
Sauerstoff . . .	28,79	2

Atomgewicht 694,583 = SeO^2 oder $\ddot{Se}$. Ihre Sättigungscapacität ist = 14,395 oder $\frac{1}{2}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Die wasserhaltige Säure besteht aus 86,063 seleniger Säure und 13,937 Wasser = $\dot{H}\ddot{Se}$.

Die selenige Säure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure, als aus der Auflösung des Chlorbleies. Sie scheidet zufolge ihrer geringeren Flüchtigkeit sowohl Chlorwasserstoffsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muss dagegen, zufolge ihrer eigenen Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Borsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in dem Vereinigungsstreben der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen.

3. *Selensäure.* Diese Säure ist 1827 von Mitscherlich entdeckt worden. Bei meinen Untersuchungen über das Selen hatte ich nur die vorhergehende Säure gefunden, welcher ich den Namen Selensäure gegeben hatte; es ist daher wichtig, zu bemerken, dass Alles, was bis 1827 Selensäure genannt wurde, ohne Ausnahme selenige Säure ist.

Die Selensäure bildet sich nur auf trockenem Wege, indem man Selen oder ein Selenmetall, z. B. Selenblei, oder auch selenigsaures Kali oder Natron mit Salpeter verbrennt. Das Selen muss hierbei vollkommen frei von Schwefel sein, weil Selensäure und Schwefelsäure, so wie ihre Salze, nicht von einander geschieden werden können. Man vermischt sehr genau 1 Th. Selen mit 3 Thln. Salpeter, und lässt das Gemenge nach und nach in kleinen Antheilen in einem erhitzten Tiegel verpuffen. Die zurückbleibende Masse, welche selensaures Kali enthält, wird in Wasser aufgelöst, und die Auflösung so lange mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Hat man kein schwefelfreies Selen, so wird es in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, durch salpetersauren Baryt gefällt, so lange noch schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, filtrirt, mit kohlensaurem Natron oder Kali gesättigt, verdunstet und wieder von gefälltem kohlensauren Baryt abfiltirt, mit wenig Salpeter gemengt, eingetrocknet und der Rückstand gelinde geglüht, wodurch sich die selenige Säure in Selensäure verwandelt. Das wieder aufgelöste Salz wird mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag wohl ausgewaschen. Auch kann man selenigsaures Kali in selensaures verwandeln, wenn man zur Auflösung des Salzes noch eben so viel kaustisches Kali hinzufügt, als es schon enthält, und in die Auflösung bis zur vollkommnen Sättigung Chlorgas einleitet; man erhält dann ein Gemenge vom Chlorkalium und selensaurem Kali, welches mit einer warmen Auflösung von Chlorblei gefällt wird. Das niedergefallene selensaure Bleioxyd wird gut ausgewaschen, darauf in Wasser vertheilt, und durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet. Indem sich Schwefelblei bildet, wird die Selensäure abgeschieden und löst sich im Wasser auf. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases gekocht, und die Säure alsdann durch Abdampfen concentrirt. Wenn bei diesem Einkochen die Temperatur der Säure bis auf + 280° gestiegen ist, hat sie den höchsten Grad von Concentration erlangt, den sie ohne Zersetzung erlangen kann. Setzt man das Abdampfen noch weiter fort, so steigt die Temperatur bis auf + 290°, und alsdann verwandelt sich die Säure sehr rasch in selenige Säure und in Sauerstoffgas.

Durch Chlor wird sowohl das fein zertheilte Selen als

auch die selenige Säure in Selensäure verwandelt, unter Bildung von Salzsäure, welche in der Kälte nicht auf die Zusammensetzung der Selensäure einwirkt. Wird aber die gemengte Lösung gekocht, so entwickelt sich Chlor und die Selensäure wird zu seleniger Säure reducirt.

Bei dem obigen höchsten Concentrationsgrad ist das spec. Gewicht der Selensäure 2,60. Es kann bis zu 2,625 gebracht werden, aber alsdann enthält sie viel selenige Säure. Sie besitzt die Consistenz der Schwefelsäure, ist farblos, sauer und ätzend wie diese. Mit Wasser erhitzt sie sich eben so stark wie die Schwefelsäure, und aus der Luft zieht sie allmälig Feuchtigkeit an. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt, bei 2,6 specif. Gewicht enthält sie ungefähr 16 Procent Wasser; die wasserhaltige Säure dürfte nur 12,4 Procent enthalten. Zink und Eisen werden von dieser Säure unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Mit Hülfe der Wärme löst sie Kupfer und selbst Gold auf, indem sie dabei partiell zu seleniger Säure reducirt wird; Platin aber löst sie nicht auf. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, zersetzt sie sich, es werden Chlor und selenige Säure frei, und es bildet sich eine Art Königswasser, welches sowohl Gold als Platin auflöst. Dagegen wird sie weder von schwefliger Säure, noch von Schwefelwasserstoff zersetzt. Um daraus das Selen vermittelst schwefliger Säure zu fällen, muss man sie zuerst so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, und alsdann die schweflige Säure hinzufügen.

Die Selensäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen . . .	62,24 . .	1
Sauerstoff . .	37,76 . .	3

Atomgewicht 794,583 = SeO^3 oder $\dddot{Se}$. Ihre Sättigungscapacität ist 12,59 oder ⅓ von ihrem Sauerstoffgehalt. In der Verwandtschaft zu den Basen steht die Selensäure der Schwefelsäure etwas nach, so dass z. B. selensaure Baryterde grofsentheils, jedoch nicht vollständig, von der Schwefelsäure zersetzt werden kann. Ihre Verbindungen mit den Basen sind, hinsichtlich der Krystallform, der Farbe, überhaupt der äufseren Charaktere, den entsprechenden schwefelsauren Salzen so ähnlich, dass sie nur durch die Eigenschaft der selensauren Salze, mit glühender Kohle zu detoniren, und beim Kochen mit Chlor-

wasserstoffsäure Chlor zu entwickeln, von einander zu unterscheiden sind. Um Selensäure und Schwefelsäure, wenn sie zusammen vorkommen, von einander zu trennen, sättigt man das Gemenge mit Kali, vermischt das eingetrocknete Salz mit Salmiak, und erhitzt das Gemenge; die Selensäure wird alsdann vom Ammoniak zersetzt, und zu Selen reducirt.

Hat man Selen und Schwefel quantitativ von einander zu trennen, so verwandelt man sie, je nach Umständen, mit Salpeter oder mit Chlor in Säuren, fällt mit Chlorbarium, wäscht den aus schwefelsaurem und selensaurem Baryt bestehenden Niederschlag gut aus, glüht ihn, wägt ihn, und erhitzt ihn dann in einer Glaskugel über der Spirituslampe in einem Strom von Wasserstoffgas (Th. I. Taf. I. Fig. 13.) so lange, als noch Wasser gebildet wird. Die selensaure Baryterde wird vom Wasserstoffgas so leicht zu Selenbarium reducirt, dass nicht selten die Masse Feuer zu fangen und im Wasserstoffgas zu verbrennen scheint, dadurch, dass sich dieses mit dem Sauerstoff des Salzes verbindet, während der schwefelsaure Baryt nicht zersetzt wird. Nachdem man die Masse in dem Wasserstoffgasstrom hat erkalten lassen, lässt sich das Selenbarium mit Leichtigkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die man kurz zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit haben muss, auflösen. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst; durch Vergleichung ihres Gewichts mit dem des Gemenges vor der Reduction findet man auch das der selensauren Baryterde.

Wasserstoffselenid. Selenwasserstoffsäure. Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; sie ist eine Auflösung von Selenkalium in Wasser. Mischt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich eine Portion Selen nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch nach Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selen in lockeren Flocken ab, und es entwickelt sich Selenwasserstoffgas. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Die beste Be-

reitungsmethode dieses Gases zu kleineren Versuchen besteht darin, dass man Phosphorselenid zu einem groben Pulver reibt und dieses mit durch Auskochen von Luft befreitem Wasser digerirt in einem kleinen Gasentwickelungsapparate, der davon ganz angefüllt ist, so dass keine Luft darin bleibt. Der Phosphor verwandelt sich dann auf Kosten des Wassers in Phosphorsäure, während Selenwasserstoffgas entwickelt wird. Das Wasser, welches im Anfange durch das Gas herausgetrieben wird, so wie auch das Gas, welches dem Wasser folgt und welches man nicht aufsammelt, wird in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geleitet, wodurch sich sogleich Selenkupfer niederschlägt. Dies hat den doppelten Endzweck, dass man kein Selen verliert und dass man die gefährliche Einathmung des Gases vermeidet. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Wird es über Quecksilber aufgefangen, so wird es dadurch allmälig zersetzt, wiewohl dies langsam geschieht. Das Gas ist farblos und riecht, wenn es mit vieler atmosphärischen Luft gemengt ist, dem Schwefelwasserstoff so ähnlich, dass es schwerlich davon unterschieden werden kann; aber riecht man daran in einem weniger stark verdünnten Zustande, so bemerkt man die Verschiedenheit seines Geruchs, den man aber dann nicht einen Geruch nennen muss, weil er ein Gefühl von brennendem Schmerz in der Nase ist, gleichwie von einem in die Nase eingeführten Pinsel von feinen Nadelspitzen. Es ist gefährlich einzuathmen, und selbst wenn man nur unbedeutend seinen Geruch empfunden hat, bekommt man bald Trockenheit der Schleimhaut der Nase und rothe Augen. Bei Versuchen mit diesem Gase muss man daher das Einathmen selbst der kleinsten Mengen davon zu vermeiden suchen. Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt dieses Gas sehr heftige Wirkungen hervor, die, wie es scheint, leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu empfinden, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der innern Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von Fluorkieselgas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich heftiger. Die Augen werden au-

genblicklich roth; das Geruchsvermögen ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht gröfser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt 14 Tage lang an. Die Ursache dieser anhaltenden Wirkungen liegt darin, dass sich das Wasserstoffselenid so äufserst leicht durch die Luft in Berührung mit der Schleimhaut der Nase und der Athmungsorgane zersetzt; das Selen schlägt sich darauf nieder mit einer Befestigung, die der von Farbestoffen auf Zeugen ähnlich ist, und die catarrhalischen Symptome hören nicht eher auf, als bis der hartnäckige fremde Stoff vollkommen entfernt ist, was nur sehr langsam geschieht.

Wenn Wasserstoffselenid von Wasser aufgelöst wird, so erhält dieses davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selen herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas gesättigte Wasser riecht und schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmälig von oben an trübe, färbt sich roth und setzt Selen in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zersetzt den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem diese Säure zugesetzt war, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Das Selenwasserstoffgas dunstet nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, dass das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas, als von Schwefelwasserstoffgas, erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, dass das Wasser mehr davon aufnimmt, als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einer Auflösung von Selenwasserstoff in Wasser niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hiervon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Das Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird es sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, indem der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selen dringt in poröse, besonders organische Stoffe dergestalt ein, dass es nicht mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, dass sogar ein Stück von einer dünnen Kautschuckröhre, die bei der Bereitung von Selenwasserstoffgas angewandt wurde, nach beendigtem Versuche durch die ganze Masse roth geworden war.

Der Selenwasserstoff verbindet sich mit den alkalischen Selenmetallen, nämlich mit Selenkalium, Selenammonium etc.; wir nennen ihn in dieser Beziehung Wasserstoffselenid und die damit gebildeten Salze Selensalze. Die Auflösungen dieser Salze in Wasser sind farblos; sie röthen sich aber an der Luft, indem der Wasserstoff der Säure oxydirt, und ein Selenmetall mit doppeltem Selengehalt gebildet wird, ganz so, wie es bei den Schwefelsalzen der Fall ist.

Das Wasserstoffselenid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen	97,56 . .	1
Wasserstoff. . .	2,44 . .	2

Atomgewicht 507,06 = HSe oder $\overline{\overline{\mathrm{H}}}$. Das Gas besteht aus 1 Volum Selen und 2 Vol. Wasserstoff, condensirt von 3 zu 2 Volumen, und sein specifisches Gewicht ist nach der Rechnung = 3,421.

Schwefelselen. Selen kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Procent, macht es leichtflüssiger, röther von Farbe

und durchsichtig. So lange das Gemisch heiſs ist, erscheint es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird dagegen ein Theil Selen mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich eben so vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzig orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselen beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Seleniges Sulfid wird erhalten, wenn man 1 Atomgewicht Selen und 2 Atomgewichte Schwefel zusammenschmilzt, oder wenn man in eine Lösung von seleniger Säure einen Strom von Wasserstoffsulfid leitet. Die Flüssigkeit trübt sich und erhält eine schöne citrongelbe Farbe; aber das Schwefelselen setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge erwärmt wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselen schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch flüssig zu werden, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluss. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, nicht unähnlich geschmolzenem Auripigment.

Das selenige Sulfid wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hier und da röthliche Flecken, und behält das Selen sehr lange znrück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selen frei.

Das selenige Sulfid wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien aufgelöst; die alkalischen Sulfhydrate lösen dasselbe nur mit Hülfe längeren Kochens, und unter theilweiser Zersetzung desselben auf; denn es bleibt dabei Selen ungelöst zurück. Das selenige Sulfid besitzt zu den Schwefelbasen wenig Verwandtschaft. Die alkalischen Schwefelbasen zersetzen dasselbe, indem sie freies Selen abscheiden und sich mit dem

Schwefel in eine höhere Schwefelungsstufe verwandeln Nur diejenigen Schwefelbasen, deren Radicale keine höhere Schwefelungsstufen haben, können Schwefelselensalze bilden, wenn man das Sauerstoffselensalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Wird seleniges Sulfid in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schwefliger Säure, und zu diesem Geruch mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflige Säure, und es wird Selen sublimirt.

Das selenige Sulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen	55,14 . .	1
Schwefel . . .	44,86 . .	2

Atomgewicht 896,913 = SeS^2 oder $\ddot{S}e$.

Selensulfid erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Atomgewicht Selen mit 3 Atomgewichten Schwefel. Die Verbindung ist im geschmolzenen Zustande schwarz, viel weniger flüchtig als Schwefel, und lässt sich unverändert überdestilliren. Nach dem Erkalten ist sie vollkommen durchsichtig und gelbroth. Sie bleibt lange Zeit weich und elastisch wie S_γ, aber sie ist nicht, wie dieser, klebrig. Nach dem Erhärten ist sie undurchsichtig und ziegelroth. Von kaustischem Alkali wird sie ohne Rückstand aufgelöst, wenn das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle bleibt Selen zurück, und das Alkali verwandelt sich in ein Multisulfuretum.

Die Sulfoseleniate können also nicht auf nassem Wege hervorgebracht werden. Es ist noch nicht untersucht worden, ob sie auf trockenem Wege Bestand haben, und ob selensaure Metallsalze durch Wasserstoffsulfid zu Sulfoseleniaten reducirt werden können.

Das Selensulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen	45,04 . .	1
Schwefel . .	54,96 . .	3

Atomgewicht 1098,078 = SeS^3 oder $\dddot{S}$.

Phosphorselen. Der Phosphor lässt sich mit Selen nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen, nicht deshalb, dass

sie nicht in bestimmten Verhältnissen sich mit einander vereinigten, sondern weil die gebildete Verbindung in dem überschüssigen Grundstoff löslich ist und mit diesem zusammenschmilzt.

Phosphor und Selen lassen sich nicht unter Wasser zusammenschmelzen; der Phosphor befestigt auf sich Selenpulver und wird schwarz; aber dasselbe kann auf die beim Phosphor beschriebene Weise mechanisch davon abgeschieden werden, wodurch der Phosphor farblos wird. Wenn sich Phosphor und Selen vereinigen, so entsteht kein solches Feuer-Phänomen, wie bei der Vereinigung von Phosphor und Schwefel.

Lässt man Selen auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird es aufgelöst, und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselen in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selen gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, in's Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Man erhält sowohl phosphoriges Selenid als auch Phosphorselenid durch Zusammenschmelzen beider Grundstoffe in abgewogenen Atomverhältnissen. Das letztere ist ein wenig dunkler gefärbt, als das erstere. Sie lassen sich unverändert überdestilliren, und das Destillat von dem Phosphorselenid hat zuweilen einen krystallinischen Bruch. Sie rauchen nicht und oxydiren sich nicht, wie die Schwefelverbindungen, oder wenigstens findet dieses sehr langsam statt; aber in Wasser, besonders wenn dieses erhitzt wird, entwickeln sie Selenwasserstoffgas. Mit Selenmetallen vereinigen sich die Selenide des Phosphors zu Selensalzen, ähnlich den entsprechenden Schwefelsalzen, aber dieselben sind noch nicht Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen. Von kaustischen Alkalien werden die Phosphorselenide aufgelöst, unter Bildung von phosphorigsaurem oder phosphorsaurem Alkali und von einer in der Flüssigkeit löslichen Verbindung des Selens mit dem Radical des Alkali's, welche in der Luft anfängt auf der Oberfläche Selen abzusetzen. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selen ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Chlorselen. Das Selen vereinigt sich, gleichwie der Schwe-

fel, mit Chlor in mehreren Verhältnissen, von denen aber nur eins mit Sicherheit genauer bekannt geworden ist, nämlich das

Selensuperchlorür. Wenn Selen in eine an einer Glasröhre ausgeblasene gläserne Kugel gelegt wird, wodurch man Chlorgas leitet, so nimmt das Selen das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Indem man ferner Chlor hineinleitet, verwandelt es sich zu einer festen, weifsen Masse, die Selensuperchlorür ist. Erhitzt man dieses, so schrumpft es, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selenigsauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weifse Masse, die während der Abkühlung Risse bekommt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, dass sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, dass ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farblos, ohne Geruch und scharf sauer. Sie enthält eine Lösung von seleniger Säure, gemengt mit Salzsäure.

Das Selensuperchlorür besteht aus:

	Procente.	Atome.
Selen . . .	35,842 . .	1
Chlor . . .	64,158 . .	4

Atomgewicht 1379,886 = $SeGl^2$. H. Rose hat gefunden, dass sich das Selensuperchlorür allmälig mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt, wenn man sie in einem bedeckten Gefäfse mit einander in Berührung lässt. Die Verbindung ist flüssig und fliefst von der noch unverbundenen festen Säure ab. Wird sie destillirt, so geht zuerst diese Säure in farblosen Dämpfen über, und wenn sich dann rothgelbe Dämpfe zeigen, wechselt man die Vorlage. In dieser sammelt sich dann ein zäher, farbloser Syrup an, welcher bald nachher erstarrt und dann wie weifses Wachs aussieht. Es entwickelt sich keine schweflige Säure, aber wohl ein wenig Chlor. Das Destillat zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und es riecht dann nach Salzsäure. Es löst sich klar in Wasser auf, und die Lösung ent-

hält dann Salzsäure, selenige Säure und Schwefelsäure, welche H. Rose in einem solchen relativen Verhältnisse darin aufgelöst fand, dass sie eine Verbindung von 2 Atomen Schwefel-Quinquaci-Chlorid mit 5 At. Selen-Aci-Chlorür $= 2(SGl^3 + 5\ddot{S}) + 5(SeGl^2 + \ddot{S}e)$ voraussetzen, wozu also 10 Atome Selensuperchlorür und 12 Atome Schwefelsäure angewandt worden sind, welche 11 Atome Sauerstoff und 4 Aequivalente Chlor mehr enthalten, als die Formel voraussetzt, und zu deren Verwendung der Versuch keine Rechenschaft giebt. Vielleicht ist diese Verbindung nichts anderes, als $SeGl^2 + \dddot{S}$, analog den Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit anderen Chloriden, von der ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure nicht abgeschieden werden konnte.

Selensuperchlorid lässt sich nicht aus Selen oder dessen Superchlorür hervorbringen, wenn man sie der Einwirkung von Chlorgas aussetzt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass dasselbe, gleichwie das Schwefelsuperchlorid, in Verbindung mit anderen Körpern existiren kann. Die Einwirkung des Chlorgases auf wasserfreie selenige Säure ist noch nicht untersucht worden. Dadurch entsteht vielleicht ein Selen-Aci-Chlorid.

Selenchlorür. Wird das trockene Selensuperchlorür mit mehr Selen versetzt, so erhält es sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, die aber viel weniger flüchtig als die feste Verbindung ist. Sie sinkt im Wasser unter und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es wird selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure im Wasser aufgelöst, und Selen bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Säure vom zurückbleibenden Selen zu trennen; immer wenn ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, wurde dieses von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ganz mürbe.

Bei einem Versuche, das Chlorselen ganz mit Selen zu sättigen, bis dass es in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, dass es noch 3mal so viel Selen aufzunehmen fähig ist, als es vorher enthält, was der folgenden Zusammensetzung entspricht:

	Procente.	Aequivalente.
Selen . . .	69,085 . .	2
Chlor . . .	30,915 . .	1

Atomgewicht 1431,818 = Se^2Gl. Es hat also dieselbe Zusammensetzung, wie das Schwefelchlorür.

Bromselen. Es bildet sich, wenn man Selen in kleinen Antheilen auf Brom fallen lässt. Die Vereinigung geschieht mit Heftigkeit und Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten ist die Masse fest, orangefarben und in Wasser löslich.

Jodselen ist noch nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen.

Fluorselen wird nach Knox erhalten, wenn man Fluorblei in Dämpfen von Selen erhitzt, welches sich dann zwischen dem Blei und dem Fluor theilt. Das Selenblei bleibt zurück und das Fluorselen sublimirt sich in Krystallen, welche unzersetzt umsublimirt werden können. Die Verbindung löst sich in Wasser auf und die Lösung enthält dann Fluorwasserstoffsäure und selenige Säure. Sie ist also Selensuperfluorür = $Se Fl^2$. In concentrirter Fluorwasserstoffsäure ist sie auflöslich ohne dadurch zersetzt zu werden.

Selenkohlenstoff. Selen in Gasform über in einem Porzellanrohr weifsglühende Kohle geleitet, vereinigt sich nicht damit; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selen mit Cyankalium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, bin ich veranlasst, zu glauben, dass eine solche Verbindung wirklich stattfindet, in welchem Falle sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte. Eine solche, dem Kohlensulfid ähnliche Verbindung wird erhalten, wenn man Kaliumeisencyanür mit Selen im Ueberschuss mengt, und das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Ein Theil von dem Selen verbindet sich dabei mit Cyankalium und ein anderer Theil mit dem Eisen, dessen Cyan bei dieser Temperatur zersetzt wird in Stickgas, welches sich gasförmig entwickelt, und in Kohlenselenid, welches überdestillirt. Dasselbe besitzt den Geruch des Kohlensulfids, und ist farblos, aber genauer ist es noch nicht studirt worden.

In der entstandenen Verbindung von Selen mit Cyankalium hat sich das Selen mit dem Cyan zu einem zusammengesetzten Salzbilder vereinigt, vollkommen analog dem Rhodan, worin der Schwefel durch eine gleiche Anzahl von Ato-

men Selen ersetzt ist. Diese Verbindung, welche aus $C^2N^2Se^2$ besteht, hat noch keinen besonderen Namen erhalten. Sie würde mit Hindeutung auf ihre Bestandtheile *Cyanselan* genannt werden können. Sie lässt sich eben so wenig, wie das Rhodan, isoliren. Ihre Verbindung mit Kalium ist dem Rhodankalium ähnlich und damit isomorph. Wird die Lösung derselben mit einer Säure vermischt, so bildet sich keine der Rhodanwasserstoffsäure analoge Verbindung, sondern es fällt statt derselben, ohne Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, ein rothes Pulver nieder, welches im Ansehen gefälltem Selen ähnlich ist, aber welches aller Wahrscheinlichkeit nach in der Zusammensetzung der Xanthanwasserstoffsäure entsprechend und durch dieselbe Metamorphose entstanden ist, durch welche diese aus der Rhodanwasserstoffsäure hervorgebracht wird. Dieser Gegenstand bedarf inzwischen einer genaueren Untersuchung. Jedenfalls hat sich dadurch das Selen als ein Körper ausgewiesen, welcher in zusammengesetzte Radicale eintreten kann, unter ähnlichen Verhältnissen, wie der Schwefel.

Selenmetalle. Das Selen verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Dass nicht immer Feuer entsteht rührt bei dem Selen, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, dass mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung hervorbringen müssten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, dass das Selen abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Die Selenmetalle haben beinahe dieselben äufseren Kennzeichen wie die Schwefelmetalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt das Selen nur langsam mit schwacher azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selen durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Selens herrührt.

Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer, als das Selen allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Selens mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selen mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selen in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Selens übergeht und eine Verbindung zurücklässt, welche, so wie ich beim Kupfer erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so, wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen oder neutrale selenigsaure oder selensaure Salze in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen. Dann erst folgt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selen zu mischen und den Ueberschuss durch Destilliren zu entfernen.

Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit dem Selen werden im Allgemeinen *Selenmetalle* oder *Selenbasen* genannt; die der elektronegativen Metalle aber sind Säuren und bekommen den Namen *Selenide*. Die letzteren verbinden sich mit ersteren, und bilden damit eine besondere Klasse von Salzen, die *Selensalze*.

1. *Selenkalium*. Dasjenige Selenkalium, welches die eigentliche Selenbase bildet, ist noch nicht direct hervorgebracht worden, ungeachtet es ganz leicht entsteht, wenn man selenigsaures oder selensaures Kali in Glühhitze mit Kohle oder Wasserstoffgas reducirt. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen sind alle höhere Selenstufen gewesen.

Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuerentwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen lässt und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth,

klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas und schlagen Selen nieder.

Wird Selen mit einem Ueberschuss von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuss des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr in's Weinrothe schillernde Farbe.

Selen hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radicalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, dass, wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruche und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selen in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmälig auf, und man erhält die Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, dass sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selen nieder. Bei dieser Gelegenheit wird ein Theil des Kali's von Selen reducirt, auf dessen Kosten selenige Säure erzeugt wird; aber es scheint hier nicht, wie beim Schwefel, eine unterselenige Säure zu entstehen. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selen dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selen in einem gläsernen Gefäfse mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selen wird durch Glühen nicht verflüchtigt. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selenigsaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt und 1 Theil in selenigsaures Kali verwandelt worden ist. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit gepulvertem kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium, mit selenigsaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Selens in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekommt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschuss von Selen genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf. Ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selen in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Selens mit Natrium sind gar nicht untersucht.

2. *Selenammonium.* Kaustisches Ammoniak nimmt Selen eben so wenig wie Schwefel auf, und dieses geschieht weder, wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen lässt, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und reducirtes Selen von einer dunkelbleigrauen Farbe zurücklässt. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden blassroth. Es dauert lange, ehe sich das Selen völlig absetzt.

Nach Bineau wird das Selenammonium am besten erhalten, wenn man in Ammoniakgas, welches mit Quecksilber gesperrt ist, langsam trockenes Selenwasserstoffgas einleitet, wobei sich die Gase vereinigen und in dem überschüssigen Ammoniakgase auf der Innenseite des Gefäfses in farblosen Krystallen anschiefsen. Diese Krystalle lösen sich leicht in Wasser und die Lösung setzt in Berührung mit Luft Selen auf der Oberfläche ab, ganz so wie Selenkalium. 2 Volumen Ammoniakgas condensiren 1 Vol. Selenwasserstoffgas und vereinigen

sich mit dem Wasserstoff des letztern zu Ammonium, welches mit dem Selen in Verbindung bleibt. Es besteht also aus 1 Atom Selen und 1 Doppelatom oder 1 Aequivalent Ammonium = NH^4Se. Dasselbe kann noch mehr Selen auflösen und höhere Seleniete bilden, die aber noch nicht studirt worden sind.

3. *Selenbarium* wird erhalten, wenn man selenigsaure Baryterde in wasserfreiem Zustande sehr genau mit $1/5$ ihres Gewichts vorher gut durchgeglühetem Lampenrufs vermischt und das Gemenge in einer kleinen Retorte bis zum Glühen erhitzt, in welcher Temperatur dasselbe so lange erhalten wird, als sich noch Gas daraus entwickelt. Die rückständige Verbindung ist gefärbt durch ein wenig im Ueberschuss zugesetzte Kohle. Sie löst sich in warmem Wasser, erleidet aber dadurch eine Veränderung, welche der vom Schwefelbarium ähnlich ist. Wird selenigsaure Baryterde durch Wasserstoffgas im Glühen reducirt, so erhält man ein Gemenge von Baryterdehydrat mit einem höheren Selenbarium, welches sich in Wasser mit gelbrother Farbe auflöst. Säuren fällen daraus Selen und entwickeln zugleich Selenwasserstoffgas.

4. *Selencalcium.* Wenn Selen mit reiner kaustischer Kalkerde vermischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack, noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe, und Säuren scheiden daraus Selen in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, dass sie nicht blofs ein mechanisches Gemenge von Kalk mit Selen gewesen ist. Diese Verbindung ist höchstes Selencalcium, mit selenigsaurer Kalkerde gemengt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der frei werdenden selenigen Säure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selen ab, und man erhält das niedrigste Selencalcium von hell rothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das im Maximum mit Selen verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich erhielt krystallisirtes Selencalcium im Maximum des Selengehalts, als eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoffsäure in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmälig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An die Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Gröfse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen mit quer abgeschnittenen Enden bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren aus 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

5. *Selenaluminium.* Es entsteht durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter Feuererscheinung. Es ist schwarz, pulverig, und nimmt durch Reiben dunklen Metallglanz an. An der Luft riecht es beständig nach Selenwasserstoff, und in Wasser geworfen, entwickelt es dieses Gas mit Heftigkeit.

6. *Selenberyllium.* Es entsteht wie das vorhergehende, ebenfalls unter lebhafter Feuererscheinung. Es bildet eine geschmolzene, spröde, im Bruche graue und krystallinische Masse. In Wasser ist es, wiewohl schwierig, ohne Zersetzung auflöslich, aber das Beryllium fängt bald an, sich zu oxydiren, und die Auflösung wird roth und trübe, indem sich ein Gemenge von Selen und Beryllerde niederschlägt.

7. *Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden* geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selen abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selen im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenbasen werden von der Luft zersetzt, das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selen sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selen auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selen krystallinisch erscheint. Zugleich bildet sich eine kleine Menge selenigsaures Salz. In hohen und schmalen Ge-

fäfsen setzt sich das reducirte Selen in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Verbindungen des Selens mit fetten Körpern. Das Selen hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selen in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehn. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert beim Erstarren ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selen hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Grenze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während er mehrere der für die Metalle angenommenen charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere eben so wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und die Wärme zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Grenze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, dass keine solche in ihren äufseren Charakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, dass von allen Körpern Selen am meisten dem Schwefel und zunächst diesem dem Tellur ähnlich ist, so dass es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selen gezählt werden muss, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse der brennbaren einfachen Körper, d. h. der Metalloïde, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt wird, da die Grenze nicht mehr scharf ist, und Selen so viel von den Eigenschaften beider hat, dass es mit gleichem Rechte zu der einen wie zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nach-

dem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, dass, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die elektronegativen Metalle zu zählen. Da Selen diesen, und im Allgemeinen metallisches Ansehen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jeden Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muss, so glaube ich, dass es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Tellur (*Tellurium*).

Das Tellur ist eins der am seltensten vorkommenden Metalle. Es wurde zuerst in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, zuweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist; auch kam es daselbst, wiewohl am seltensten, gediegen vor. Nur hier und da fand man auch in anderen Ländern Spuren davon, wie z. B. in Norwegen, in Verbindung mit Wismuth und Selen, so wie angeblich in Connecticut in Nordamerika, und die siebenbürgischen Gruben waren fast als alleiniger Fundort zu betrachten. Neuerlich hat man es nun in reichlicherer Menge zu Schemnitz in Ungarn, und in der Silbergrube Sadovinski im Altaï gefunden, am ersteren Orte in Verbindung mit Wismuth, am letzteren in Verbindung mit Silber und Blei.

Das Tellur ist 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt worden. Seiner eigenen Entscheidung misstrauend, sandte derselbe eine Probe des neuen Metalls an Bergman, um zu erfahren, ob es Antimon sei oder nicht. Bergman fand, dass es kein Antimon war, aber die geringe Menge der ihm gesandten Probe verhinderte ihn, die Eigenschaften dieses Metalls näher zu bestimmen. Dies geschah erst 16 Jahre später durch Klaproth bei Untersuchung jener Golderze; er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen des neuen Metalls und nannte dasselbe Tellurium.

Das gediegene Tellur, welches nach Klaproth aus 92,50 Procent Tellur, 0,25 Gold und 7,25 Eisen besteht, ist zu selten, als dass man es sich zur Darstellung von Tellur verschaffen könnte. In den anderen Tellurerzen ist das Tellur mit

Gold, Silber, Blei, Wismuth, Antimon, und etwas Kupfer und Selen verbunden. Je nach der Zusammensetzung dieser natürlichen Verbindungen hat man zur Abscheidung des Tellurs verschiedene Wege einzuschlagen.

Aus den Erzen von Nagyag in Siebenbürgen, welche Tellurgold in Verbindung mit Tellurblei, Tellursilber, Schwefelantimon, Schwefelblei etc. enthalten, ist die Darstellung des reinen Metalls am schwierigsten. Unter diesen Erzen ist das sogenannte Blättererz noch am leichtesten in einiger Menge zu bekommen; es enthält ein Gemenge oder eine chemische Verbindung von Schwefelblei und Schwefelantimon mit Tellurgold, von denen das letztere 20 Procent, und der reine Tellurgehalt 13 Procent ausmacht. Das Erz wird sehr fein gepulvert und so lange mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Hierbei werden Schwefelblei und Schwefelantimon aufgelöst, und das Tellurgold bleibt zurück. Dieses wird mit frischer Chlorwasserstoffsäure gut ausgezogen, darauf mit saurem, und zuletzt mit kochendheifsem reinen Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt, welche das Tellur auflöst und das Gold zurücklässt. Diese Auflösung wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Tellur auf die, weiter unten ausführlicher angegebene Weise durch schweflige Säure niedergeschlagen. Berthier, welcher diese Methode angiebt, schlägt noch eine andere vor, die besonders bei silberhaltigem Erz vorzuziehen ist. Das Erz wird zu Pulver gerieben, mit dem 8- bis 9fachen Gewicht Salpeter und dem 20fachen Gewicht wasserfreiem kohlensauren Natron genau gemengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in ein eisernes Gefäfs ausgegossen, zu Pulver gerieben, mit noch 1 Thl. Erz und 8 bis 9 Thln. Salpeter gemengt, wiederum geschmolzen und ausgegossen. Die Masse wird abermals zerrieben, nochmals mit 1 Thl. Erz und 9 Thln. Salpeter gemengt und bei ziemlich starkem Feuer geschmolzen, worauf man sie im Tiegel erkalten lässt. Die Wiederholungen bei dieser Operation haben zum Endzweck, eine zu rasche Detonation durch den Salpeter, wodurch Verlust entstehen könnte, zu verhindern. — Der Tiegel wird nun zerschlagen. Auf seinem Boden findet man einen Regulus, der aus Gold, Silber, Blei und Antimon

besteht, und wenig oder kein Tellur enthält. Dieser Regulus wird darum nicht weggeworfen. Die übrige Salzmasse besteht nun aus tellursaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, gemengt mit antimonsaurem Bleioxyd, welches beim Auflösen der Salzmasse in Wasser ungelöst bleibt. Aus der Auflösung erhält man das Tellur auf die Weise, dass man sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von der etwa sich abscheidenden Kieselsäure abfiltrirt, und das Tellur dann auf blankes Eisen niederschlägt. Enthält diese Auflösung viel freie Säure, wird die Fällung durch Wärme unterstützt, und war das Eisen rein, so erhält man, nach Berthier's Angabe, ein vollkommen eisenfreies Tellur. Ob alles Tellur ausgefällt sei, findet man, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr braun wird.

Aus dem Schemnitzer Tellurwismuth erhält man das Tellur am leichtesten rein. Das Erz wird zu Pulver gerieben und von eingemengter Gangart durch Waschen befreit. Alsdann wird es mit einem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, den man in einen, mit einem ziemlich gut schliefsenden Deckel versehenen Tiegel legt. Darin wird die Masse anfänglich ganz gelinde erhitzt. So lange das durch Zersetzung des Oels entwickelte Gas zwischen dem Deckel herausbrennt, wird die Hitze nicht verstärkt, weil die Masse sonst leicht übersteigt und verloren geht. Nachdem das Gas zu brennen aufgehört hat, wird die Masse bis zum vollen Weifsglühen erhitzt; alsdann lässt man sie erkalten, aber mit aufliegendem Deckel, so dass die Luft nicht zutreten kann. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben, in ein trockenes Filtrum gelegt, und darin mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefäfse erkalteten Wasser übergossen. Mit solchem Wasser wird nachher das Filtrum beständig voll erhalten, und zwar am besten durch Anbringung einer Waschflasche (Siehe im letzten Th. diesen Artikel); das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, als noch die durchgehende Flüssigkeit gefärbt ist. Bei dieser Operation ist Tellurkalium entstanden, indem das Kalium von der Kohle reducirt worden ist und dem Wismuth das Tellur entzogen hat. Beim Auswaschen mit Wasser löst sich das Tellurkalium mit weinrother Farbe auf, und das Wismuth, mit Kohle vom Oel gemengt, bleibt auf dem Filtrum. Das Wis-

muth ist dabei so tellurfrei geworden, dass es sich nicht der Mühe lohnt, es einer neuen Behandlung zu unterwerfen. Durch Einwirkung der Luft schlägt sich eine geringe Menge Tellur nieder, die durch Anwendung der Waschflasche höchst unbedeutend wird. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird an der Oberfläche allmälig zersetzt, indem sich das Kalium zu Kali oxydirt und das Tellur sich abscheidet. Dabei oxydirt sich kein Theil des Tellurs, wie dies bei Schwefel und Selen der Fall ist. Diese Ausfällung des Tellurs kann durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit beschleunigt werden, was sich vermittelst des Blasebalgs vom Glasblasetisch leicht bewerkstelligen lässt. Nach $1/2$ Stunde ist dann die Ausfällung beendigt. Für sich kann die Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden zur vollständigen Fällung nöthig haben. Dabei wird sie zuletzt schön grün beim Durchsehen, was davon kommt, dass das zuletzt niederfallende, höchst fein vertheilte Metall die Flüssigkeit im Durchsehen blau macht, und diese dadurch, weil sie durch einen Gehalt von Schwefelkalium und Selenkalium gelb gefärbt ist, grün erscheint. Beim Filtriren geht die grüne Flüssigkeit gelb hindurch. Das niedergefallene Tellur ist frei von Selen und Schwefel, welche bei der Oxydation der Flüssigkeit an der Luft, in Verbindung mit dem Alkali als Unterschwefelsäure und selenige Säure, aufgelöst bleiben. Das niedergefallene Tellur ist ein schweres, feines, graues Metallpulver, und enthält nicht selten Calcium, Mangan, Eisen und Gold. Durch Kochen mit zuerst saurem und nachher kochendheifsem Wasser wird es vom Calcium befreit. Von den anderen Metallen muss es durch Destillation gereinigt werden.

Aus Tellursilber kann das Tellur nicht auf diese Weise ausgezogen werden. Im Kleinen ist es am sichersten und leichtesten, das grob gepulverte Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen. Dies geschieht am besten in einer Glasröhre, an welcher man dicht aneinander zwei Kugeln ausgeblasen hat, von welchen die eine zur Aufnahme des Tellursilbers, die andere zur Aufnahme des sich davon verflüchtigenden Chlortellurs bestimmt ist. Wenn das Chlorsilber klar und durchsichtig, und ohne ungelösten Rückstand fliefst, ist die Operation beendigt. Beim Erkalten erstarrt das Chlortellur. Man schneidet die Röhre zwischen beiden Kugeln ab und löst dann das Chlortellur, weil es von blofsem Wasser

zersetzt wird, in einer etwas verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf, worauf man diese Auflösung mit schwefligsaurem Alkali fällt.

Wahrscheinlich würde man da, wo dieses Tellurerz auf Silber zu Gute gemacht wird, durch blofse Röstung in einer passenden Vorrichtung, mit dem Silber zugleich tellurige Säure erhalten und diese dann reduciren können. Auch kann man das Tellursilber in Salpetersäure auflösen, die Auflösung zur Trockne verdunsten, durch Schmelzen die Salpetersäure austreiben, und den Rückstand mit kohlensaurem Kali schmelzen. Das Salz wird dann in Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von etwa niedergefallener Kieselsäure abfiltrirt, und die Lösung mit schwefligsaurem Alkali gefällt.

Diese letztere Fällungsmethode ist ein sehr wesentlicher Theil bei der Darstellung des Tellurs; sie ist zuerst von Magnus angegeben worden. Sie erfordert ihre Vorsichtsmafsregeln, nämlich: 1) muss die Flüssigkeit einen so grofsen Säure-Ueberschuss enthalten, dass beim Zumischen des schwefligsauren Alkali's kein weifser Niederschlag entsteht, indem dieser nicht reducirt wird. 2) Darf die Flüssigkeit keine Salpetersäure enthalten; im entgegengesetzten Falle entsteht zwar anfangs ein Niederschlag, nach einer Weile aber fängt er wieder an, aufgelöst zu werden, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und steigt nicht selten über, in Folge einer raschen Entwickelung von Stickoxydgas. Enthält daher die Flüssigkeit Salpetersäure, so ist sie im Wasserbad abzudampfen, bis von der Chlorwasserstoffsäure alle Salpetersäure zersetzt ist, worauf sie wieder mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, als zur Auflösung des Rückstandes erforderlich ist; alsdann wird sie mit schwefliger Säure gefällt. 3) Die Auflösung muss concentrirt sein. Verdünnte Auflösungen werden zwar auch gefällt, aber langsam und unvollständig; vor der Fällung müssen sie daher durch Abdampfen concentrirt werden. Eine Lösung, die im verdünnten Zustande beim Kochen mit schwefligsaurem Alkali keinen Niederschlag giebt, giebt noch einen bemerkenswerthen Niederschlag, wenn sie auf ein geringes Volumen abgedampft und mit schwefligsaurem Alkali vermischt wird.

Oefters entsteht der Niederschlag nicht augenblicklich. In der Kälte wird die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken zuerst braun, dann dunkel und undurchsichtig. In der Wärme

dagegen wird sie im Augenblicke, noch ehe sich das Metall sichtbar abzuscheiden anfängt, schön durchscheinend blau. Um sich zu versichern, dass alles Tellur niedergeschlagen sei, muss die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, und wenn aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, noch mehr schwefligsaures Alkali zugesetzt werden, mit der Vorsicht, dass kein Ueberkochen entstehe. Wenn die bis nahe zum Kochen erhitzte Flüssigkeit klar bleibt und den Geruch nach schwefliger Säure noch behält, ist das Tellur ausgefällt. Es wird nun auf das Filtrum genommen, indem man dieses beständig voll zu erhalten sucht, bis alles Tellur darauf ist, worauf man sogleich die Waschflasche anbringt. Denn läuft die Flüssigkeit ab, und wird das von der sauren Mutterlauge durchdrungene Tellur von der Luft getroffen, so fängt es, durch Mitwirkung der Luft, sogleich an, von der Säure aufgelöst zu werden. Die durchgelaufene Flüssigkeit muss stets auf ein geringes Volumen eingedampft und mit schwefligsaurem Alkali von Neuem auf einen Tellurgehalt geprüft werden. Auch kann man, nach Auskochung der schwefligen Säure, Schwefelwasserstoffgas einleiten; dann aber werden auch andere Metalle gefällt, die mit dem Tellur in der Flüssigkeit aufgelöst sein konnten.

Das so gefällte Tellur ist ein schwarzgraues, flockiges und sehr voluminöses Pulver, welches beim Trocknen sehr stark einschrumpft, und welches sich, zufolge der Feinheit seiner Vertheilung, während des Trocknens so viel oxydirt, dass es nachher beim Zusammenschmelzen wohl zusammenbackt, aber nicht eher flüssig wird, als bei einer so hohen Temperatur, dass sich das Metall von der alsdann ebenfalls flüssig gewordenen, die Metallkörner umgebenden tellurigen Säure scheiden kann. Die Menge derselben ist übrigens sehr gering, und das Metall fliefst recht gut zusammen, wenn man es in Wasserstoffgas schmilzt.

Die Fällung mit schwefliger Säure darf nicht als eine Reinigungsmethode betrachtet werden, sie ist nur eine Reductionsmethode. Mit dem Tellur wird auch Selen gefällt, wenn solches vorhanden ist, und aufserdem findet man in dem Niederschlage kleine Mengen von Gold, Kupfer, Wismuth und sogar Eisen, welche die schweflige Säure, wenn sie allein sind, nicht reducirt, deren Fällung aber durch die Gegenwart des Tellurs bedingt wird. Vom Selen kann das Tellur durch Zusammen-

schmelzen mit Kali und Kohle, Ausziehung des Tellurkaliums, und Fällung des Tellurs durch Einwirkung der Luft befreit werden. Von den übrigen aber muss es nachher durch Destillation gereinigt werden, weil sie ihm gern in die alkalische Lösung mitfolgen.

Das Tellur ist indessen so wenig flüchtig, dass es sich nicht aus einer Porzellanretorte in einem gewöhnlichen kleinen, gut ziehenden chemischen Ofen destilliren lässt. Diese Destillation wird darum auf folgende Weise bewerkstelligt: Das Tellur wird in geschmolzenen Stücken in ein kleines, längliches Porzellangefäfs gelegt und dieses in eine Porzellanröhre eingeschoben (S. Art. Röhren im letzten Th.). Dieses Gefäfs darf nur so viel Tellur enthalten, dass es beim Schmelzen nicht überlaufen kann. Es wird mitten in die Röhre gestellt, und durch diese alsdann, während sie in einem passenden Ofen bis zum starken Rothglühen erhitzt wird, ein Strom von Wasserstoffgas geleitet. In diesem dampft nun das Tellur ab und condensirt sich nachher wieder in dem aufserhalb des Ofens befindlichen kälteren Theile der Röhre. Diese hat man etwas geneigt gelegt, so dass das condensirte geschmolzene Tellur etwas abfliefsen kann. Das Wasserstoffgas lässt man bis nach völliger Erkaltung des Apparats hindurchstreichen. Das Gefäfs nimmt man zuerst heraus. Man findet darauf einen kleinen Regulus von Tellurmetallen, am gewöhnlichsten von Gold und Kupfer. Von Eisen und Mangan sind nur Spuren darin; wäre das Wismuth vorher nicht völlig abgeschieden gewesen, so würde man auch dieses darunter finden.

Das Tellur findet sich in der Röhre theils als gröfserer zusammengeflossener Klumpen, theils in kleinen Tropfen, oder auch in feinen glänzenden Krystallnadeln, an der Stelle, wo sich das Wasserstoffgas mit dem Tellurgas mengte, so wie auch an dem Punkt, wo sich das letztere zu condensiren anfing. Diese Nadeln sind spitz, platt, elastisch und glänzend; eine bestimmte Krystallform lässt sich aber nicht daran erkennen. Das Tellur wird vermittelst eines passenden Instruments abgelöst, und in einer Glaskugel in einem Strom von Wasserstoffgas umgeschmolzen, worin man es so langsam als möglich erkalten lässt, um es von dem schönsten Ansehen zu bekommen.

Im Zustande vollkommener Reinheit ist das Tellur silber-

weifs und sehr glänzend. Es hat grofse Neigung zu krystallisiren. Auf der Oberfläche des im Wasserstoffgase langsam erstarrten Metalls sieht man federartige, rechtwinklig zusammengefügte Vegetationen, ganz so wie auf Silber und solchen Körpern, deren Krystalle zum regulären Systeme gehören, mit welcher Form aber die durch Zerschlagen des Regulus entstehenden Spaltungsflächen nicht übereinstimmen. Lässt man Tellur in einer kleinen Glasretorte auf einer Sandkapelle schmelzen und mit dem Ofen und der Kapelle erkalten, so lassen sich öfters aus dem zerschlagenen Regulus bestimmbare Krystallstücke ausbrechen, deren Form nach Mitscherlich einem Rhomboëder angehört, und auszuweisen scheint, dass Tellur mit Arsenik und Antimon isomorph ist. — Das Tellur ist spröde und leicht zu pulvern. Seine specif. Wärme ist, nach Regnault = 0,05155, nach Dulong und Petit = 0,0912. Es ist ein schlechterer Leiter der Elektricität als Antimon und Wismuth, aber ein besserer als Schwefelkies und Mangansuperoxyd. Klaproth fand sein specifisches Gewicht 6,115, Magnus 6,1379. Ich habe es bei ungleichen Theilen selbst von einem und demselben Regulus variirend gefunden, was darin seinen Grund hat, dass sich das Metall im Augenblicke des Erstarrens stark zusammenzieht, und dass, wenn die Oberfläche so weit erstarrt ist, dass sie den atmosphärischen Druck trägt, gerade wie beim Selen, gröfsere und kleinere Höhlungen in der Masse entstehen. Bei einer Menge von Wägungen bekam ich niemals dasselbe specifische Gewicht; aber durch eine sorgfältige Wahl von Stücken, die nachher im Innern blasenfrei befunden wurden, fand ich sein specif. Gewicht zwischen 6,2324 und 6,2578. Die Mittelzahl von fünf Versuchen ist 6,2455, wiewohl zu vermuthen ist, dass das höchste das richtigste sei. Es ist sehr schwer, das Tellur in Pulverform zu wägen, denn es stöfst, ganz so wie Schwefelblumen, das Wasser von sich ab, und vieles bleibt auf der Oberfläche des Wassers schwimmend und steigt an dem Rande des Gefäfses hinauf.

Das Tellur besitzt ungefähr die Schmelzbarkeit vom Antimon; bei höherer Temperatur geräth es in's Kochen und kann überdestillirt werden. Sein Gas besitzt, nach Magnus, einen besonderen, von dem des Selenoxyds verschiedenen Geruch. Erhitzt man das Tellur beim Zutritt der Luft, so entzündet es

sich und verbrennt mit einer lebhaft blauen, an dem Rande grünlichen Flamme, und einem dicken weifsen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, dagegen aber nach faulem Rettig riecht, wenn das Tellur Selen enthält. Dies ist so gewöhnlich der Fall, dass Klaproth diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs hielt. Das Tellur ist ohne Oxydation in Schwefelsäure auflöslich, — eine Art der Auflöslichkeit, wodurch, mit Ausnahme des Sauerstoffs, die basenbildenden Körper charakterisirt sind. Vermischt man pulverförmiges Tellur mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Theil aufgelöst, und die Säure nimmt eine schöne Purpurfarbe an. Durch Wasser wird es wieder in metallischer Form niedergeschlagen. Bei erhöhter Temperatur löst es sich unter Oxydation und Entwickelung von schwefliger Säure auf; die Auflösung ist alsdann farblos und enthält schwefelsaure tellurige Säure. Auch von Salpetersäure wird das Tellur oxydirt und aufgelöst.

Das Tellur bildet, nebst dem Sauerstoff, Schwefel und Selen, die säure- und basenbildenden Körper, *Corpora amphigenia,* und ist von diesem Gesichtspunkt aus in chemischer Hinsicht von grofser Merkwürdigkeit. Wird es mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, die so concentrirt ist, dass sie beim Erkalten krystallisirt, so erhält man eine schön purpurrothe Flüssigkeit, die sowohl beim Erkalten als beim Verdünnen ihre Farbe verliert. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich in der Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur tellurigsaures Kali und Tellurkalium bilden, ganz analog wie bei der Auflösung des Schwefels in Alkali; da aber die Verwandtschaften des Tellurs sehr schwach sind, so haben diese Verbindungen keinen Bestand mehr, wenn die Temperatur erniedrigt oder die Flüssigkeit verdünnt wird, sondern es reducirt das Kalium die tellurige Säure und das Tellur fällt wieder heraus. Ganz dasselbe findet statt, wenn man das Tellur in inniger Vermengung mit kohlensaurem Kali erhitzt; es wird die Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben und dasselbe in tellurigsaures Salz und in Tellurbasis verwandelt; giefst man aber Wasser auf die Salzmasse, so oxydirt sich das alkalische Metall, das Tellur wird abgeschieden und die Auflösung enthält kaustisches Alkali.

Das Atomgewicht des Tellurs ist 802,120. Sein Atom wird

durch Te ausgedrückt, und in den Verbindungen, in welchen es als Basenbilder enthalten ist, kann es mit + bezeichnet werden, z. B. $\overset{+}{K}$, Tellurkalium.

Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff. Man kannte lange Zeit nur eine einzige Oxydationsstufe, die tellurige Säure, die von den Chemikern allgemein Telluroxyd genannt wurde, welchen Namen ich aber, auf den Grund einer von mir angestellten ausführlichen Untersuchung der Eigenschaften dieses Metalls, mit dem von telluriger Säure vertauscht habe. Es war natürlich, beim Tellur einen niedrigeren Oxydationsgrad, entsprechend den niedrigsten Oxyden von Molybdän und Vanadin, zu erwarten; bis jetzt aber wollte es nicht glücken, denselben hervorzubringen. Das Tellur hat zwei bekannte Oxydationsstufen, von denen die eine gegen Säuren eine schwache Basis und gegen Alkalien eine schwache Säure, und die andere eine Säure ohne basische Eigenschaften ist.

Tellurige Säure, Telluroxyd. Beide Namen bezeichnen denselben Körper; der erstere weist ihre Eigenschaft einer Säure, und der letztere die einer Salzbasis aus. Sie bildet sich durch Oxydation des Metalls in der Luft bei höherer Temperatur, ferner durch Auflösung desselben in Salpetersäure, und endlich durch Zersetzung des Chlortellurs mit Wasser. Wird gepulvertes Tellur mit reiner Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht übergossen, so löst es sich darin mit Heftigkeit auf, und wenn man nach den ersten 5 Minuten die klare Flüssigkeit in Wasser gieſst, so schlägt dieses tellurige Säure in weiſsen Flocken nieder; sie sind wasserhaltige tellurige Säure. Man sieht sie auch sich bilden, wenn die Säure mit Tellur gesättigt zu werden anfängt. Lässt man aber die Auflösung der tellurigen Säure einige Stunden lang stehen, oder wird die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang durch Wärme unterstützt, so scheidet sich das Aufgelöste in Krystallkörnern ab, die das noch Unaufgelöste so umkleiden, dass es nicht mehr von der Säure berührt wird. Die saure Flüssigkeit wird nun nicht mehr von Wasser gefällt, sie enthält nur noch sehr wenig tellurige Säure aufgelöst, und die Salpetersäure kann, bei einer, + 100° nicht übersteigenden Temperatur, vollkommen davon abgeraucht werden. War das Tellur vorher fein gepulvert, und wird die Masse bei der Auflösung oft umgerührt, so kann das

Tellur zuletzt vollständig oxydirt werden, was unter entgegengesetzten Umständen nicht möglich ist. Die körnig abgesetzte Masse ist tellurige Säure in einer andern isomerischen Modification, als die ist, welche von Wasser aus der Salpetersäure gefällt wird. Ich werde die körnige die [a]Modification, und die durch Wasser gefällte die [b]Modification nennen.

Die [a]tellurige Säure bildet eine feinkörnige krystallinische Masse, worin man, wenn sie sich langsam gebildet hat, mit dem Mikroskop octaëdrische Krystalle entdecken kann. Man erhält sie so grofs, dass sich ihre Form mit blofsen Augen unterscheiden lässt, wenn eine kochendheifse Lösung von Chlortellur in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser verdünnt, und sehr langsam erkalten gelassen wird; die tellurige Säure krystallisirt dann allmälig in dieser Modification. Die in Salpetersäure gebildeten Krystalle enthalten keine Salpetersäure, oder nur so viel, als etwa wie Decrepitationswasser in ihnen eingeschlossen sein kann, sie beträgt kein $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichts, und geht beim Erhitzen mit einigem Knistern fort. Enthielt das Tellur Selen, so kann der gröfste Theil, aber nicht alle selenige Säure durch Schmelzen daraus ausgetrieben werden. Zuweilen erhält man die tellurige Säure gelb; wenn dies nicht von Kupfer oder Eisen herrührt, was bei Anwendung von reinem Tellur nicht der Fall sein kann, so rührt es von in den Reagentien enthalten gewesenen organischen Stoffen her, Diese vereinigen sich mit der tellurigen Säure. Wird diese in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so schwärzt sie sich und raucht ein wenig, worauf sie sich wieder farblos auflöst. Die tellurige Säure zeigt anfänglich keinen Geschmack, hintennach bekommt man einen sehr unangenehmen Metallgeschmack, ähnlich dem von Silbersalzen. Auf nasses Lackmuspapier gelegt, verändert sie seine Farbe anfänglich nicht; nach längerer Zeit aber wird das Papier auf dem Berührungspunkt roth. In Wasser ist sie nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung röthet nicht das Lackmuspapier, und hinterlässt nach dem Abdampfen das Aufgelöste in Gestalt eines mehligen Ueberzugs. Beim Erhitzen wird die tellurige Säure schön citrongelb; beim Erkalten wird sie wieder weifs. Bei anfangender Glühhitze schmilzt sie zu einem klaren, durchsichtigen, dunkelgelben Liquidum, welches beim Erkalten zu einer stark krystallinischen, weifsen Masse er-

starrt, die sich leicht vom Tiegel ablöst; bei diesem Erstarren wird so viel Wärme entwickelt, dass die Masse wieder schwach glühend zu werden scheint. In sehr geringer Menge, z. B. in kleinen Tropfen, geschmolzen, erstarrt sie öfters zu einem farblosen durchsichtigen Glas. Schmilzt man sie auf der Sandkapelle in Glas und lässt sie mit der Kapelle erstarren, so besteht die ganze Masse aus einer Zusammenhäufung gröfserer, halbdurchsichtiger, aber unregelmäfsiger Krystalle, die sich durch behutsames Zerbrechen der Masse trennen lassen. Die Form dieser Krystalle ist nicht untersucht. — Die tellurige Säure ist weniger flüchtig als das Metall; in offener Luft raucht sie, aber in einem Tiegel mit aufgelegtem Deckel kann sie ohne bemerkenswerthen Gewichtsverlust geschmolzen werden. Wenn die Oberfläche der schmelzenden Säure von der Luft getroffen wird, so kann sie nach und nach sublimirt werden; sie setzt sich dann meist in Mehlform, weniger leicht in Krystallen ab, wenigstens bei Versuchen im Kleinen. Eine solche Sublimation geschieht auf dieselbe Art wie die Destillation des Tellurs, nur hat man, statt des Wasserstoffgases, atmosphärische Luft über die schmelzende Säure zu leiten. Wird sie auf Kohle geschmolzen, so wird sie mit einer Art Detonation reducirt, und das meiste Tellur raucht dabei weg. Mit Kohle gemengt, wird sie in verschlossenen Gefäfsen leicht reducirt, wobei sich aber das Metall nur schwer zu einer Masse sammelt. Will man daher auf trockenem Wege Tellur aus telluriger Säure reduciren, so muss sie, in Vermengung mit Kohle, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt werden, wie bei der Destillation des Tellurs beschrieben ist. Die tellurige Säure wird zwar auch für sich vom Wasserstoffgase reducirt, aber erst bei der Temperatur, bei der sich das Metall verflüchtigt, und da die Säure beständig geschmolzen ist, so geht die Reduction sehr langsam. In einer Glaskugel über der Spirituslampe ist dazu eine so sehr lange Zeit erforderlich, dass sie als nicht ausführbar zu betrachten ist. Enthält sie Selen, so wird dieses zuerst reducirt, und beschlägt den kälteren Theil des Apparats mit einem rothen Mehl.

Die tellurige Säure ist in Säuren wenig löslich, und wird von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien wenig aufgelöst, wenn sie lange damit gekocht wird; aber von kaustischem Kali oder Natron wird sie sogleich aufgelöst.

Bei chemischen Untersuchungen auf pyrochemischem Wege verhält sich die tellurige Säure sehr ähnlich dem Antimonoxyd; sie lassen sich aber dadurch von einander unterscheiden, dass das letztere viel flüchtiger ist, und dass bei Löthrohrproben die Stelle, wo sich das Antimonoxyd abgesetzt hat, wenn sie von Neuem erhitzt wird, rein wird, indem sich das Antimonoxyd verflüchtigt, während die tellurige Säure kleine farblose Tropfen bildet, die sich erst bei viel höherer Temperatur verflüchtigen. Auch lassen sich beide Oxyde dadurch von einander unterscheiden, dass der vor dem Löthrohr durch Antimon auf der Kohle bewirkte Beschlag im Reductionsfeuer mit einer bläulichen oder mit gar keiner Färbung der Flamme verschwindet, während dagegen die tellurige Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt.

ᵇTellurige Säure. Man erhält diese, aufser auf die vorher erwähnte Art mit Salpetersäure, auch durch die Fällung von Chlortellur mit kaltem Wasser, wobei es aber oft schwer ist, sie frei von Chlortellur zu bekommen; hauptsächlich aber erhält man sie, wenn man die ᵃModification mit einem gleichen Gewichte kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, so lange, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, das tellurigsaure Kali in Wasser auflöst und mit Salpetersäure vermischt, bis die Flüssigkeit so viel überschüssige Säure enthält, als erforderlich ist, um auf Lackmuspapier deutlich sauer zu reagiren. Der Niederschlag wird einige Stunden lang mit der sauren Flüssigkeit macerirt, und wenn dabei ihre Säure verschwindet, wird noch etwas mehr freie Säure zugesetzt. Der gebildete Niederschlag ist weifs und voluminös; man bringt ihn auf das Filtrum, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser und lässt ihn in offener Luft, ohne Anwendung von Wärme, trocknen. Er ist wasserhaltige ᵇtellurige Säure. Sie bildet eine leichte, weifse, erdige Masse von scharfem metallischen Geschmack, sie röthet augenblicklich ein feuchtes Lackmuspapier, ist im feuchten Zustande nicht unbedeutend in Wasser löslich, und die Auflösung röthet Lackmuspapier; wird diese über $+ 40^0$ erhitzt, so setzt sie wasserfreie ᵃtellurige Säure in Körnern ab, und hat nun die lackmusröthende Eigenschaft verloren. Versucht man, sie in der Wärme zu trocknen, so geht sie in die ᵃModification über, wird körnig und zergeht in dem in Menge frei gewordenen Wasser, welches damit theils chemisch verbunden, theils

von ihr mechanisch eingesogen war. Dies geschieht öfters beim Auswaschen auf dem Filtrum, ohne dass man immer die Ursache dieses Uebergangs anzugeben weifs. Die Flüssigkeit fängt dann an, milchig hindurchzulaufen, röthet Lackmuspapier, aber nach einer Weile fällt die körnige [a]Modification nieder, und alle Reaction hört auf. Die wasserhaltige [b]tellurige Säure ist in Salpetersäure und anderen Säuren leicht löslich. Die Lösung in Salpetersäure geht bald in [a]tellurige Säure über, die Verbindung mit anderen Säuren aber nicht. Von kaustischem Ammoniak und von kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgelöst; letztere werden dadurch in zweifach-kohlensaure Salze verwandelt. Es ist die [b]tellurige Säure, welche die Säure in den tellurigsauren Salzen und die Basis in einigen Salzen ist, welche diese Säure, gleich der Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure, mit stärkeren Säuren bilden kann. Es ist noch nicht bekannt, ob es Verbindungen giebt, welche die [a]Modification enthalten, wiewohl ihre Existenz wahrscheinlich ist, da die Tellursäure in ihren beiden entsprechenden isomerischen Modificationen verschiedene Arten von Salzen giebt.

Die tellurige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tellur	80,04 . .	1
Sauerstoff . .	19,96 . .	2

Atomgewicht 1002,12 = TeO^2 oder $\ddot{T}e$. Ihre Sättigungscapacität ist 9,98, oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt; sie bildet aber vorzugsweise vierfach tellurigsaure Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität 2,99 oder $\frac{1}{8}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ist.

Tellursäure. Sie bildet sich in geringer Menge, wenn Tellur in Königswasser aufgelöst wird. Sie bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn bei einer sehr mäfsigen Hitze tellurige Säure mit Salpeter zusammengeschmolzen wird, wie ich bei den tellursauren Salzen beschreiben werde; aber der sicherste Weg zu ihrer Darstellung ist folgender: Man schmilzt tellurige Säure mit einem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali oder Natron zusammen, löst die Masse in Wasser auf und vermischt sie mit noch einem gleichen Gewicht Kalihydrat; in diese Auflösung leitet man nun bis zur völligen Sättigung Chlorgas. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der sich zu Ende der Operation wieder vollständig aufgelöst haben muss. Die

Auflösung wird nun mit etwas Chlorbarium versetzt. Schwefel oder Selen, welche das Tellur enthalten konnte, fallen als schwefelsaurer oder selensaurer Baryt nieder; nachdem sie abfiltrirt worden, wird die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, und so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist tellursaure Baryterde; er ist anfänglich voluminös, wird aber bald körnig und fällt schwer zu Boden. Geschieht dies nicht, so enthält er noch tellurige Säure. Das Salz wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen; da es darin nicht ganz unlöslich ist, so wird die abgelaufene Flüssigkeit und das Waschwasser zu einem geringeren Umfang abgedampft, damit sich das aufgelöst Gebliebene absetze. Nach dem Trocknen werden 4 Thle. dieses Barytsalzes mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, die mit 4 Thln. Wasser verdünnt worden, vermischt und bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, die leicht vor sich geht. Auch kann man die tellursaure Baryterde in Salpetersäure auflösen und die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure niederschlagen, allein ich ziehe die erstere Art vor. Die Auflösung wird abfiltrirt und im Wasserbade durch Verdunsten concentrirt, worauf man sie durch freiwillige Verdunstung krystallisiren lässt. Hatte man Salpetersäure angewendet, so muss diese im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und die Tellursäure dann wieder aufgelöst und krystallisirt werden. Sie krystallisirt aus einer dickflüssigen Auflösung in ziemlich grofsen Krystallen. Um sie von etwa überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu befreien, werden sie zu Pulver gerieben und mit concentrirtem Alkohol abgewaschen, darauf wieder aufgelöst und krystallisirt.

Auch kann man die Tellursäure mit einer Lösung von Chlorblei niederschlagen, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser anrühren und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen. Sobald die Flüssigkeit durch den Geruch freies Schwefelwasserstoffgas verräth, wird noch etwas nasses tellursaures Bleioxyd eingerührt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt und abdampft. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass die Tellursäure nicht sogleich von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, und dass das tellursaure Bleioxyd alsdann in geringem Ueberschuss zugesetzt werden kann, ohne von der Säure aufgelöst zu werden.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften: Sie bildet ziemlich grofse, sechsseitige prismatische Krystalle, mit zwei breiteren Flächen, und mit einer vierseitigen, sehr stumpfen Zuspitzung; sie vereinigen sich öfters kreuzweise, und werden, durch Zusammenwachsen der Länge nach streifig wie Salpeter. Aus einer warmen concentrirten Lösung, so wie aus einer Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält, und freiwillig verdunsten gelassen wird, krystallisirt sie in regelmäfsigeren, aber kürzeren Prismen. Sie schmeckt nicht sauer, sondern metallisch, fast wie salpetersaures Silberoxyd. Sie röthet Lackmuspapier, was aber bei einer verdünnten Lösung ziemlich schwer geschieht. In Wasser ist sie in grofser Menge, aber langsam auflöslich. Von kochendheifsem Wasser wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Wird sie im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so bildet sie zuerst einen dickflüssigen Syrup, der beim Erkalten zu Krystallen erstarrt, der aber nach völliger Eintrocknung bei $+ 100^0$ die Säure in Gestalt einer milchweifsen, nicht krystallinischen Masse zurücklässt. Wird sie nun mit Wasser übergossen, so zergeht sie zuerst zu halbdurchsichtigen Flocken, und löst sich alsdann langsam auf. Sie ist im wässerigen Alkohol löslich, aber wenig oder gar nicht im wasserfreien. Eine gesättigte Lösung in Wasser wird vom Alkohol gefällt. Sie wird nicht vom Alkohol im Kochen zersetzt, man erhält sie nach dem Verdunsten des Alkohols unverändert wieder. Die krystallisirte Säure enthält Wasser, welches sie nicht bei $+ 100^0$ verliert. Bei etwas höherer Temperatur verliert sie 15,6 Procent Wasser, ohne ihre Form zu verändern. Sie sieht dann schwach gelblich aus, wird aber beim Erkalten wieder milchweifs. Sie scheint nun in kaltem Wasser unlöslich zu sein, aber durch längere Einwirkung, und besonders durch Kochen, wird sie wieder vollständig aufgelöst, wiewohl selbst im Kochen langsam. Werden die Krystalle einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so verliert sie ihren ganzen Wassergehalt, und verwandelt sich in eine schön pomeranzengelbe Masse, welche noch die Form der Krystalle beibehält. Dieser gelbe Körper hat nun ganz veränderte Eigenschaften, und ist eine isomerische Modification der Tellursäure, welche wir ^{a}Tellursäure nennen werden, während wir die vorher erwähnte ^{b}Tellursäure nen-

nen, um die Uebereinstimmung in den Namen mit den analogen Modificationen der tellurigen Säure beizubehalten.

Die [a]Tellursäure ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, aus welcher letztern sie zwar Kali aufnimmt, ohne sich aber aufzulösen, wenn nicht die Lauge höchst concentrirt ist, wodurch sie in [b]Tellursäure verwandelt wird. Ihre Farbe fällt am schönsten aus, wenn man bei ihrer Darstellung eine Gruppe kleiner Krystalle nimmt. Von grofsen Krystallen wird sie blasser, und am blassesten von einer vorher zerriebenen Säure; im letztern Falle schlämmt sie sich in Wasser leicht zu einer gelben Milch auf, welche durch das Filtrum geht und sich schwer klärt. Bei einer erhöhten Temperatur, die zum Schmelzen von telluriger Säure noch nicht hinreicht, entwickelt sie Sauerstoffgas und lässt eine weifse, pulverförmige tellurige Säure zurück. Der Wärmegrad, wobei sie die letzte Portion Wasser verliert, und der, wobei Sauerstoffgas abgeschieden wird, liegen einander so nahe, dass man öfters am Boden des Tiegels die Säure zu telluriger Säure reducirt bekommt, wenn man aus den oberen Theilen das Wasser austreiben will. In solchem Falle zieht man die tellurige Säure mit Chlorwasserstoffsäure aus, welche die gelbe Säure ungelöst lässt. Wird letztere mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so löst sie sich langsam und unter Entwickelung von Chlor auf.

Die beiden Modificationen der Tellursäure geben eigene Salze, die bei gleicher Basis eben so ungleich sind, als die Modificationen der Säure selbst. Wird die aufgelöste Tellursäure mit einem Alkali gesättigt, in der Art, dass das Alkali in die Säure gegossen wird, so entsteht ein Niederschlag, was aussieht, als fällte das Alkali aus der Säure einen darin aufgelösten fremden Körper; es ist aber ein schwerlösliches saures Salz, welches bei weiterem Sättigen wieder aufgelöst wird. Die Verbindungen mit der [b]Modification erhält man nur durch Sättigung der aufgelösten Säure; die mit der [a]Modification erhält man entweder mit telluriger Säure und salpetersauren Salzen oder durch gelindes Erhitzen der [b]Salze.

Die Tellursäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tellur . . .	72,78 . .	1
Sauerstoff . .	27,22 . .	3

Atomgewicht 1102,12 = TeO^3 oder $\dddot{Te}$. Ihre Sättigungscapacität ist 9,09 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Gleich der tellurigen Säure giebt sie vorzugsweise zweifach- und vierfachsaure Salze. In der Glühhitze verlieren ihre Salze Sauerstoff und verwandeln sich in tellurigsaure.

Die krystallisirte Tellursäure besteht aus 1 At. Säure und 3 At. Wasser, $\dddot{Te}\dot{H}^3$, und enthält 23,43 Procent Wasser. Die verwitterte Säure dagegen besteht aus einem Atom von jedem, $\dddot{Te}\dot{H}$, und enthält nur 9,26 Procent Wasser.

Wasserstofftellurid, Tellurwasserstoffsäure. Wenn man eine der Verbindungen des Tellurs mit einem Alkali- oder Erd-Metall, oder auch Tellureisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entwickelt sich ein Gas, welches in dem Grade dem Schwefelwasserstoff ähnlich ist, dass es schwer hält, sie durch den Geruch von einander zu unterscheiden. Es ist Tellurwasserstoffgas oder Wasserstofftellurid. Es röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser löslich und bildet mit den alkalischen Tellurbasen eigenthümliche Salze. Seine Auflösung im Wasser ist farblos und klar; aber in Berührung mit der Luft oder mit Chlor wird sie zersetzt, sie färbt sich braun und scheidet metallisches Tellur ab. Dieses löst sich wieder auf, wenn man mehr Chlor hinzufügt, indem sich Chlortellur bildet. Das Wasserstofftellurid besitzt alle Eigenschaften des Wasserstoffsulfids. Wie dieses reducirt es alle Metalle aus ihren Auflösungen, und schlägt Tellurmetalle nieder. Die Alkalien und alkalischen Erden werden davon zersetzt, indem sich in Wasser lösliche Tellurbasen bilden. In seiner Zusammensetzung scheint es dem Wasserstoffsulfid proportional zu sein, so dass sich, bei seiner Zersetzung mit den Sauerstoffbasen, gerade Wasser und Tellurbasen bilden, ohne dass von einem der Bestandtheile übrig bleibt.

Das Wasserstofftellurid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tellur . . .	98,458 . .	1
Wasserstoff .	1,542 . .	2

Atomgewicht 814,648 = HTe oder $\overset{+}{H}$. Es besteht in Gasform aus 1 Volum Tellurgas und 2 Vol. Wasserstoffgas, condensirt von 3 zu 2 Volumen. Sein specifisches Gewicht ist nach der Rechnung = 5,1205.

Man hatte angegeben, das Tellur könne mit Wasserstoff noch eine zweite Verbindung, mit geringerem Wasserstoffgehalt, eingehen, und es entstehe dieselbe, wenn man ein mit Wasserstofftellurid gesättigtes Wasser der Einwirkung der Luft oder von Sauerstoffgas aussetze, wo sich, unter Oxydation des Wasserstoffs, ein hellbrauner Niederschlag bildet. Ritter, welcher diese Beobachtung zuerst gemacht hatte, betrachtete diesen Niederschlag als Wasserstofftellur; Magnus hat aber gezeigt, dass er nur Tellur im höchsten Grade der Vertheilung ist, und dass er keinen Wasserstoff enthält. Das Metall schlägt sich, wie Schwefel und Selen unter ähnlichen Umständen, als solches nieder.

Schwefeltellur. a) Telluriges Sulfid. Schwefel und Tellur können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Sehr wenig Tellur macht den Schwefel roth, eine gröfsere Menge bringt eine dunklere Nuance, und zuletzt Schwarz hervor. Eine bestimmt proportionirte Verbindung, proportional der tellurigen Säure, ist das tellurige Sulfid, welches durch Zersetzung von telluriger Säure mit Schwefelwasserstoffgas entsteht. Man erhält einen anfänglich hellbraunen, nachher allmälig dunkler braun, fast schwarz werdenden Niederschlag. Im trockenen Zustande ist es pulverförmig. Beim Erhitzen schmilzt es nicht vollständig; es erweicht nur und wird blasig, und beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich; es sublimirt sich ein röthlicher Schwefel, welcher durch mit verflüchtigtes Tellur nach und nach schwarz wird, und es bleibt zuletzt nur Tellur zurück. Enthielt das Schwefeltellur ein anderes Schwefelmetall, so geht auch der Schwefel des letztern weg, indem er vom Tellur ausgetrieben wird. Das tellurige Sulfid löst sich in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat auf und färbt sie dunkelgelb. Von kaustischem Ammoniak wird es nur aufgelöst, wenn es noch feucht, und das Alkali sehr concentrirt ist; von verdünntem Ammoniak wird es fast nicht angegriffen. Wird es mit Wasserstoffsulfidsalzen gekocht, so werden diese zersetzt, indem das Wasserstoffsulfid ausgetrieben wird. Die Auflösungen enthalten eigenthümliche Schwefelsalze, die Sulfotellurite. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich die Schwefelbase, und das Sulfid setzt sich auf der Oberfläche in Gestalt einer immer dicker werdenden grauen, metallischen Haut ab. Sie ist nicht krystallinisch und leitet nicht die Elektricität nach dem Trocknen.

Das tellurige Sulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tellur	66,6 . .	1
Schwefel . . .	33,4 . .	2

Atomgewicht: 1204,44 = TeS^2 oder $\ddot{T}e$.

Vermischt man eine Auflösung von telluriger Säure mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium, so bildet sich ein dunkelgelber Niederschlag, welcher eine höhere Schwefelungsstufe des Tellurs zu sein scheint. Allein nach wenigen Augenblicken wird er, ganz so wie das rothe Schwefelblei, schwarz, indem er sich in ein Gemenge von tellurigem Sulfid und Schwefel zersetzt.

b) *Tellursulfid.* Es entsteht, wenn in eine verdünnte Auflösung von Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Die Flüssigkeit verändert sich anfänglich nicht, lässt man sie aber in einer verschlossenen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Fläche der Flasche mit einer metallglänzenden Rinde von Tellursulfid, von welchem die Flüssigkeit klar und farblos abgegossen werden kann. Es lässt sich leicht in zusammenhängenden Flittern ablösen. Es ist nicht weiter untersucht.

Das Tellursulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tellur . . .	57,066 . .	1
Schwefel . .	42,934 . .	3

Atomgewicht 1405,61 = TeS^3 oder $\dddot{T}e$.

Tellurbasen und Telluride. Das Tellur vereinigt sich leicht mit den anderen Metallen; es verhält sich in dieser Hinsicht ganz wie der Schwefel. Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit Tellur sind Tellurbasen (Tellurete), die der elektronegativen sind Telluride. Beide Arten vereinigen sich unter einander, und daraus entspringt eine eigne Klasse von Salzen, *die Tellursalze.* In den siebenbürgischen Goldgruben kommen einige Verbindungen der Art natürlich vor, nämlich die von Goldtellurid mit Tellursilber und Tellurblei.

Tellurkalium. Nach Davy vereinigen sich Kalium und Tellur unter Feuererscheinung. Er erhielt dieselbe Verbindung durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 100 Thln. telluriger

Säure, 20 Thln. Kali und 10 Thln. Kohle in einer Glasretorte. Die Reduction ging ebenfalls unter Feuererscheinung vor sich, noch ehe die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war Die Verbindung schmilzt nicht unter der Glühhitze. Bei richtigem Verhältniss der Bestandtheile löst sie sich vollständig und ohne Gasentwickelung, mit dunkelpurpurrother Farbe in Wasser auf. Bei geringerem Tellurgehalt ist sie grau und löst sich unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas in Wasser auf. In Berührung mit der Luft bedeckt sich diese Auflösung nach wenigen Minuten mit einem dünnen metallischen Häutchen von Tellur, dessen Menge stets zunimmt, bis zuletzt alles Tellur abgeschieden ist. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit dieser Auflösung unter Aufbrausen Tellurwasserstoffgas. Die Eigenschaften der eigentlichen Tellurbasen $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{NH^4}$ etc. sind noch nicht untersucht. Ohne Anwendung der Alkalimetalle in metallischem Zustande, möchten sie auf trockenem Wege nur schwer hervorzubringen sein; am besten erhält man sie auf nassem Wege durch Sättigung der Sauerstoffbase mit Tellurwasserstoff und nachherige Hinzufügung einer kleinen Menge vom Hydrat dieser Base. Die Verbindung, die durch Erhitzen von Tellur mit Alkali und Kohlenpulver so leicht entsteht, ist ein Supertelluretum, welches auf 1 Atom Radical 4 At. Tellur zu enthalten, und den, vorzugsweise so leicht sich bildenden, vierfach-tellurigsauren und tellursauren Salzen zu entsprechen scheint. — Schmilzt man Tellur mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür, so erhält man eine homogene graue Masse; bei Behandlung mit Wasser löst sich das Cyanür auf und das Tellur bleibt als graues Pulver zurück.

Telluraluminium. Man erhält es, nach Wöhler, durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Aluminium. Die Vereinigung geht mit solcher Heftigkeit vor sich, dass, wenn man beide Körper in Pulverform mit einander erhitzt, die ganze Masse in Folge der heftigen Feuerentwickelung wie ein Schuss aus dem Gefäſse herausgeschleudert wird. Am besten ist es daher, das Tellur in Stücken anzuwenden. Das Telluraluminium ist eine schwarze, metallische, zusammengesinterte, spröde Masse. Es riecht stark nach Tellurwasserstoff und entwickelt dieses Gas mit Heftigkeit, so wie man es in Wasser wirft. Auf Papier gelegt, beschlägt es dieses bald, in Folge der

Zersetzung des sich entwickelnden Tellurwasserstoffs, mit einem metallisch glänzenden, auswendig braunen Anfluge von metallischem Tellur, der jedes Stückchen der Verbindung in Gestalt eines Ringes umgiebt.

Tellurberyllium. Die Bildung geht ohne Feuererscheinung vor sich; es ist ein graues Pulver, welches in der Luft nach Tellurwasserstoff riecht, und in reinem Wasser dieses Gas mit Heftigkeit entwickelt.

Selentellur. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Selen; die Vereinigung geschieht ohne Feuerentwickelung. Die Verbindung ist metallisch glänzend, sehr schmelzbar, flüchtig, und kann überdestillirt werden. An der Luft erhitzt, oxydirt sie sich und verwandelt sich in farblose, klare Tropfen, die eine Verbindung von seleniger Säure mit telluriger Säure zu sein scheinen.

3. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor; man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus einigen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Producten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wusste, dass weifses Arsenik zu einem Metall reducirt werden kann, und seit dem Ende des 17. Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weifses Arsenik (arsenige Säure) mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt, und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theile des Gefäfses, und bildet eine stahlgraue, metallglänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weifses Arsenik mit 3 Theilen schwarzem Fluss mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen andern Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dass der obere Tiegel durch dasselbe

gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt, und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgelöst werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten, wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches zuweilen unter dem Namen Scherbenkobalt im Handel vorkommt, vermischt mit etwas Kohlenpulver zur Reduction von etwa vorhandener arseniger Säure, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der gröfste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Arseniknickel zurückbleiben. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,0814, nach Dulong und Petit = 0,081. Sein eigenthümliches Gewicht ist im reinen Zustande 5,70. Erhitzt man das Arsenik bis zum Glühen in einer damit angefüllten Porzellanretorte, so findet man es, nach der Beobachtung von Guibourt, nach dem Erkalten viel glänzender, und sein spec. Gewicht bis auf 5,959 gestiegen. Bei + 180° fängt es an, sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen, aber es verträgt anfangendes Glühen des Destillationsgefäfses, ehe es sich, umgeben von einer Atmosphäre von Arsenikgas, völlig verflüchtigt. Wird das so erhitzte Arsenik abgekühlt, ehe es sich sublimirt hat, so ist es zwar nicht geschmolzen, aber es ist zusammengesintert und hat das oben angegebene höhere specifische Gewicht. Das Gas des Arseniks ist farblos und hat nach Dumas' Wägungsversuchen 10,39 specif. Gewicht. Nach dem Atomgewicht des Arseniks berechnet, würde es nicht mehr als halb so viel wiegen oder 5,1949. Dieser Umstand weist aus, dass das Gas des Arseniks, gleichwie das des Phosphors, verglichen mit dem Sauerstoff, auf ein gleiches Volumen doppelt so viele einfache Atome enthält, als das Sauerstoffgas. Aber weiter unten werden wir finden, dass es in Verbindung mit Wasserstoffgas zu Arsenikwasserstoffgas, gleichwie dies mit Schwefel und Phosphor der Fall ist, das Normalgewicht wieder erhält. Das Arsenikgas hat, so wie auch der Staub von dem aus der Gasform in der

Luft aufgeschlämmten Metall, einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schiefst bei seiner Condensation in unregelmäfsigen und schwer zu bestimmenden Krystallen an, die nach Mitscherlich Rhomboëder sind, identisch mit denen vom Tellur und Antimon. Man giebt an, es könne unter starkem Druck geschmolzen und, einmal flüssig gemacht, in Formen ausgegossen werden, eine Angabe, die wohl auf einem Irrthume beruht. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht pulvern. In der Luft läuft seine Oberfläche schwarz an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit chlorsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äufserst gewaltsam verpufft. In Sauerstoffgas oder in der Luft erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenige Säure verwandelt.

Das Atom des Arseniks wiegt 470,042; gleich dem Phosphor verbindet es sich mit anderen Körpern nur zu Doppelatomen. Sein Doppelatom wiegt 940,084 und wird mit $\overline{As}$ bezeichnet.

Das Arsenik hat 3 bekannte Oxydationsstufen, das Suboxyd, die arsenige Säure und die Arseniksäure.

1. *Arseniksuboxyd;* es entsteht durch Oxydation des Arseniks in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Metall läuft dabei zuweilen nur an der Oberfläche schwarz an, zuweilen zerfällt es zu einem schwarzen Pulver. Das Metall hat zuweilen diese Neigung in so hohem Grade, dass es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Oefters habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, dass es sich in offenen Gefäfsen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Nach v. Bonsdorff's Versuchen erhält sich das Arsenik in trockener Luft vollkommen unangegriffen; dagegen schwärzt es sich ziemlich rasch, wenn man es in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, z. B. unter einer Glocke, in die man ein Gefäfs mit Wasser gesetzt hat, liegen lässt. Sehr schnell findet dies statt, wenn man es in einer Temperatur von $+ 30^0$ bis $+ 40^0$ erhält. Krystallisirtes Arsenik schwärzt sich rascher, als der dichtere, spiegelblanke Theil davon, welcher sich bei seiner Sublimation an die Innenseite des Glases angesetzt hat. Inzwischen dürfte die ungleiche Leichtigkeit der Oxydation in

der Luft, welche man oft bei dem Arsenik von verschiedenen Bereitungen beobachtet, anch wohl ihren Grund in verschiedenen allotropischen Modificationen haben, entstanden durch den Einfluss einer ungleich hohen Temperatur oder anderer noch nicht ausgemittelter Einflüsse, gleichwie dies mit dem Phosphor der Fall ist. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Arseniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagen im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenige Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiefst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenige Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Dagegen ist es nicht untersucht, ob das schwarze Oxyd mit basischen Oxyden vereinbar sein kann.

Es besteht nach v. Bonsdorff's Untersuchung aus:

	Procente.	Atome.
Arsenik . . .	90,386 . .	2
Sauerstoff . .	9,614 . .	1

Atomgewicht 1040,084 = AsO oder $\dot{A}s$. Lässt man es lange Zeit in lufthaltigem Wasser liegen, so oxydirt es sich zu arseniger Säure. Aus diesem Grunde bildet sich immer arsenige Säure und nicht Suboxyd, wenn Arsenik in lufthaltigem Wasser aufbewahrt wird.

2. *Arsenige Säure.* Sie kommt zuweilen, aber selten, fertig gebildet im Mineralreiche vor, z. B. als geringe Einmengung im gediegenen Arsenik und im natürlichen Schwefelarsenik, Auripigment. Aber sie wird im Grofsen beim Rösten der arsenikhaltigen Kobalt- und Nickelerze hervorgebracht, so wie des sogenannten Misspickels, einer Verbindung von Eisen mit Arsenik und Schwefel, welche am meisten liefert. Das Arsenik verlässt die Metalle nicht eher, als bis diese sich oxydiren, wobei es sich gleichzeitig oxydirt zu arseniger Säure, die sich verflüchtigt. Der Röstrauch wird durch lange, liegende Kanäle geleitet, in welchen sich die arsenige Säure in Gestalt eines Mehls absetzt, welches man von Zeit zu Zeit aus den Kanälen herausnimmt und umsublimirt in gusseisernen Gefäfsen, die aus zwei schalenförmigen Theilen bestehen, von denen der obere umgekehrt auf den unteren gesetzt und durch diesen so stark erhitzt wird, dass die arsenige Säure, welche sich in

dem oberen ansetzt, halbgeschmolzen wird zu einer durchsichtigen, farblosen, zuweilen gelblichen, glasähnlichen Masse, welche nach dem Erkalten aus dem Gefäfse herausgeschlagen und in gröfseren und kleineren Stücken in den Handel kommen. Diese verlieren allmälig von aufsen nach innen ihre Durchsichtigkeit, und werden milchweifs und undurchsichtig, so dass sie, wenn sie im Handel vorkommen, besonders nach dem Transport nach entfernteren Orten, milchweifs sind, was den Namen weifses Arsenik, Arsenicum album, welchen die arsenige Säure im Handel führt, veranlasst hat. Häufig findet man beim Zerschlagen gröfserer Stücke im Innern noch einen durchsichtigen, glasähnlichen Kern, an dem der Uebergang zur Undurchsichtigkeit nicht scharf begrenzt ist, sondern sich stufenweise darstellt.

Die im Handel vorkommende arsenige Säure ist fast völlig rein. Aber will man über ihre völlige Reinheit, besonders in Betreff eines zuweilen darin vorkommenden Gehalts an Antimonoxyd, sicher werden, so wird sie zu feinem Pulver gerieben, dasselbe in einer Flasche mit kaustischem Ammoniak übergossen, die Flasche verschlossen und einige Stunden lang bei + 70° bis 80° in Digestion gestellt, während man sie häufig umschüttelt. Die geklärte warme Lösung wird in eine andere Flasche abgegossen und erkalten gelassen, wobei sie arsenige Säure in klaren octaëdrischen Krystallen absetzt, welche kein Ammoniak enthalten. In der erkalteten Flüssigkeit kann man nachher noch mehr arsenige Säure in der Wärme auflösen, und aus dieser Lösung wieder Krystalle erhalten. Aus der zuletzt übrig bleibenden Lösung von arsenigsaurem Ammoniumoxyd schiefst arsenige Säure in Krystallen in dem Mafse an, als das Ammoniak allmälig daraus abdunstet.

Die arsenige Säure ist geruchlos und fast auch geschmacklos; hält man aber die Zunge lange an ein Stück arseniger Säure, so erregt sie einen herben und scharfen Geschmack, der hintennach etwas süfslich wird. Die so krystallisirte Säure hat 3,699 specifisches Gewicht. Ihr Schmelzpunkt ist höher als ihr Siedepunkt, so dass sie sich in einem offenen Gefäfse bei gewöhnlichem Luftdruck ohne vorhergehendes Schmelzen sublimirt. Wird sie dagegen in einem verschlossenen Gefäfse vorsichtig erhitzt bis zu einer höheren Temperatur, die jedoch nicht bis zum Glühen zu gehen braucht, so kann sie zu einem

klaren Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten zu einem farblosen durchsichtigen Glas erstarrt. Die glasähnliche Säure hat ein gröfseres specifisches Gewicht, als die in Octaëdern krystallisirte, nämlich nach Guibourt = 3,7385. Diese beiden Zustände zeigen also verschiedene isomerische Modificationen an. In diesem glasähnlichen Zustande befindet sich die im Grofsen sublimirte Säure, in Folge der Hitze, die das obere Gefäfs bekommt, worin sie sich während der Sublimation ansetzt. Wird dagegen die arsenige Säure in einem Strom von Luft sublimirt, oder in einem Gefäfse, worin die innere Luft von den kälteren zu den wärmeren Theilen in Circulation geräth, so setzt sie sich, wenn die Sublimation langsam geschieht, in klaren octaëdrischen Krystallen an, oder, wenn sie rasch stattfindet, in Gestalt eines Mehls, welches sich jedoch unter einem zusammengesetzten Mikroskop als aus mikroskopischen Octaëdern bestehend darstellt. Sowohl diese, als auch die milchweifse Masse, in welche die glasähnliche Säure allmälig übergeht, bilden den isomerischen Zustand, der sich durch das niedrigere specifische Gewicht = 3,699 auszeichnet. Aufserdem kann die arsenige Säure in zwei mit einander nicht vereinbaren Formen anschiefsen; sie ist also dimorph. Wöhler hat gefunden, dass man unter der beim Rösten arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze gebildeten arsenigen Säure zuweilen Sublimate antrifft, die aus dünnen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden, etwas biegsamen Prismen bestehen, mit Durchgängen, die mit den beiden vorwaltenden gröfseren Flächen parallel sind. Diese Krystalle bilden beim Umsublimiren Octaëder.

Das Gas der arsenigen Säure ist farblos und ohne bestimmten Geruch. Hat es einen Knoblauchgeruch, so rührt dies von reducirtem Arsenik her.

Die Dimorphie der arsenigen Säure hängt offenbar mit ihrer Eigenschaft zusammen, in zwei isomerischen Zuständen zu bestehen, von denen der eine durch die glasähnliche und der andere durch die milchweifse Säure repräsentirt wird. Man glaubte lange Zeit, dass die letztere eine Folge von aus der Luft aufgenommenem Wasser sei; aber Versuche zeigten, dass die weifse Säure nur Spuren davon enthält, und Christison fand, dass die glasähnliche Säure unverändert erhalten werden kann, wenn man sie unter reinem Wasser auf-

bewahrt. Nachher nahm Guibourt eine Untersuchung über diesen Gegenstand vor und legte dar, dass die arsenige Säure wirklich zwei isomerische Modificationen hat, verschieden nicht allein, wie erwähnt wurde, durch das specifische Gewicht, sondern auch durch ihre chemischen Eigenschaften. Die milchweifse Modification ist in Wasser viel löslicher. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 glasige, und 1,25 undurchsichtig gewordene arsenige Säure auf; 100 Thle. kochendes Wasser lösen von jener 9,68, und von dieser 11,47; und wenn die Temperatur der Auflösungen bis auf + 15° gesunken ist, so behält die mit glasiger Säure gemachte Auflösung 1,78, und die mit undurchsichtiger gemachte 2,9 zurück. Die Auflösung der glasigen Säure röthet das Lackmuspapier; die der milchig gewordenen Säure dagegen scheint eher alkalisch zu reagiren. Giefst man kaustisches Ammoniak auf pulverförmige glasige arsenige Säure, so erwärmt es sich ein wenig damit, Wasser nimmt aber nachher alles Ammoniak weg, so dass Kali nachher aus solcher arsenigen Säure keine Spur Ammoniak entwickelt. Das ausgewaschene Pulver besitzt aber nachher alle Eigenschaften der milchig gewordenen Säure. In diesem Falle scheint die Wärme-Entwickelung von dem durch das Ammoniak bewirkten Uebergange aus der einen Modification in die andere herzurühren. H. Rose fand, dass wenn man die glasähnliche Modification in siedender Salzsäure bis zur völligen Sättigung auflöst, beim Erkalten die andere Modification in octaëdrischen Krystallen daraus anschiefst, und dass, wenn dieses im Dunkeln geschieht, von jedem sich bildenden Krystallkern ein klarer leuchtender Funken hervorbricht. Geschieht die Abkühlung sehr langsam, so kann diese Entstehung von Lichtfunken in der Flüssigkeit 48 Stunden lang und länger dauern. Schüttelt man die Flasche, so wird die Krystallisation beschleunigt und die Anzahl von hervorbrechenden Funken so grofs, dass dadurch das Zimmer bis zu einem gewissen Grade erleuchtet wird. Weder die so abgesetzten Krystalle noch die milchweifse arsenige Säure bringen, wenn man sie in siedender Salzsäure bis zur Sättigung auflöst, die geringsten Spuren von Lichterscheinung bei der Krystallisation hervor. H. Rose erklärt dies so, dass die glasige arsenige Säure sich mit Erhaltung ihrer ursprünglichen Modification in der Salzsäure auflöst, dass sie aber daraus in dem Augenblicke

in die andere übergeht, wo sie anschiefst, und dass das Lichtphänomen, welches hier auf nassem Wege stattfindet, dasselbe sei, welches sich häufig bei dem Uebergange einer Modification in eine andere auf trockenem Wege zeige. Es bleibt noch übrig zu untersuchen, ob die prismatische Krystallform der glasähnlichen Modification angehört.

Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, mit merkwürdig abweichenden Resultaten. Die Ursache dieser Abweichungen liegt nicht blofs darin, dass sie nach ungleicher Modification ungleich löslich ist, sondern auch darin, dass sie sich sehr langsam auflöst, und dass sie sich, wenn man sie mit viel mal mehr Wasser kocht, als sie zur Auflösung bedarf, dennoch nicht gänzlich in der Zeit auflöst, die man gewöhnlich zu einem solchen Versuche anwendet. Glaubt man dann, dass aus dem Grunde noch etwas ungelöst bleibe, weil die Flüssigkeit gesättigt sei, so irrt man sich sehr. Darin hauptsächlich haben auch die vielen verschiedenen Angaben ihren Ursprung. — Wie sich die arsenige Säure zu Alkohol und zu Aether verhält, ist noch nicht mit Zuverlässigkeit untersucht. Von fetten Oelen wird sie in kleiner Menge aufgelöst, ohne dass sie sich dadurch verändern. Die Löslichkeit ist inzwischen in verschiedenen Oelen verschieden. Ricinusöl löst am meisten auf; 1000 Theile davon lösen jedoch bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mehr als 1,33 Thle. arseniger Säure auf, und bei der Siedhitze des Oels 9 Thle. Von anderen Oelen lösen 1000 Thle. in der Kälte 0,6 bis 0,8 Thle., und in der Siedhitze ungefähr 1,7 Thle. auf.

Die arsenige Säure lässt sich, sowohl für sich als auch in Verbindung mit Alkali, beim Glühen sehr leicht durch Wasserstoffgas und durch Kohlenoxydgas reduciren, was auch geschieht, wenn man sie in Dampfform über glühende Kohlen leitet. Dabei entwickelt sich Wasser oder Kohlensäure, und metallisches Arsenik wird sublimirt.

Die arsenige Säure ist eine schwache Säure, die sich schwierig mit Salzbasen vereinigt, aber sie bildet doch mit diesen eine eigene Klasse von arsenigsauren Salzen. Sie löst sich leichter und in bedeutend gröfserer Menge in Säuren, als in Wasser, aber sie schiefst aus der in der Wärme gesättigten Lösung wieder an, ohne mit der Säure, worin sie aufgelöst war, verbunden zu sein. Mit wasserfreier Schwefelsäure

giebt sie jedoch eine Verbindung, die in feinen Krystallen sublimirt werden kann. Aber diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt, indem dieses die arsenige Säure abscheidet. Sie soll aus 1 Atom von jeder Säure bestehen. Mit der Tartrylsäure vereinigt sie sich als Basis, und diese Verbindung wird nicht durch Wasser zersetzt. Mit zweifach-tartrylsaurem Kali giebt sie ein Doppelsalz, gleichwie die Borsäure und selbst die Arseniksäure.

Die arsenige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Arsenik . . .	75,81 . .	2
Sauerstoff . .	24,19 .	3

Atomgewicht 1240,084 = AsO^3 oder $\dddot{A}s$. In Gasform besteht sie aus 2 Volumen Arsenikgas (nach dem Normalgewichte), verbunden mit 3 Volumen Sauerstoffgas, und condensirt von 5 zu 1 Volum, wonach ihr specif. Gewicht nach der Rechnung = 13,705 ist. Mitscherlich fand es durch Versuche = 13,0. Diese Condensation ist ungewöhnlich grofs. Ihre Sättigungscapacität ist gleich $^2/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 16,12. In vielen Fällen bildet sie auch Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 8,06 ist, welche Salze aber, obgleich sie nicht sauer sind, den Salzen mit überschüssiger Säure entsprechen.

Die arsenige Säure ist eins der heftigsten und gefährlichsten Gifte, sowohl in freier Form als auch in Verbindung mit Alkalien und anderen Basen, die inzwischen ihre Wirksamkeit in bedeutendem Grade vermindern, ohne sie jedoch aufzuheben. Sie ist nicht blofs ein Gift für Menschen und Thiere, sondern auch für Pflanzen, wenn deren Wurzeln mit einer Lösung derselben in Berührung kommen. Von allen Giften wird sie am meisten gemissbraucht, und in allen Ländern, wo sie zugänglich ist, werden damit Verbrechen ausgeübt. Das beste bekannte Gegengift dagegen ist das Eisenoxydhydrat, wenn es vollkommen frei von Alkali und nach der Fällung nicht getrocknet ist, sondern seine gelatinöse, in Wasser aufgequollene Form hat. Zu demselben Zweck wendet man auch eine vollkommen gesättigte Auflösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure an, die ein in Wasser lösliches, mit Basis stark übersättigtes Salz enthält. Die arsenige Säure vereinigt sich mit dem Eisenoxyd zu einem basischen, unlösli-

chen Salz, in welchem die tödtlichen Wirkungen des Giftes aufgehoben sind. Aber diese Mittel müssen ohne Verzug in oft und lange wiederholten Dosen angewandt werden.

Die arsenige Säure kommt zuweilen in gewissen Arzneimitteln vor und hat gewiss schon oft nachtheilige Wirkungen hervorgebracht, die unbegreiflich sein mussten, so lange deren Ursache nicht geahnet werden konnte. So kommt sie vor in der Schwefelsäure, Salzsäure, in dem phosphorsauren Natron und der Phosphorsäure, und vor allen in dem Brechweinstein, Tartarus emeticus, von dem mir niemals eine Probe vorgekommen ist, die nicht vor dem Löthrohre im Reductionsfeuer den Geruch nach Arsenik entwickelt hätte.

Die Methode, in Arzneimitteln oder bei vorkommenden Vergiftungen in organischen Stoffen die geringsten Spuren von arseniger Säure zu entdecken, ist in dem letzten Decennium auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden, so dass es kaum eine andere Substanz giebt, von der man die geringsten Spuren mit gleicher Sicherheit ausziehen und so zuverlässig erkennen könnte, wie vom Arsenik. Die Methoden, welche zu diesem Zweck angewandt werden, werde ich in ihrer Gesammtheit im letzten Bande anführen, im Art. Analyse, und übergehe sie also hier gänzlich.

Die arsenige Säure wird in Gewerben und Künsten sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Fabrikation des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzneimittel und zur Bereitung verschiedener Farben. Der Handel mit arseniger Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt, diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, dass sie für ihre Gewerbe unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Falle ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

3. *Arseniksäure.* Sie ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält sie, wenn 8 Thle. arsenige Säure mit 2 Thln. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 specif. Gewicht gekocht werden, indem man allmälig in kleinen Portionen 24 Theile Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht zusetzt. Das

Gemenge wird in einer Glasretorte bis zur Consistenz von Syrup abdestillirt. Die Säure wird hierauf in einen Platintiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Die so erhaltene Säure ist milchweifs und ist nun wasserfreie Arseniksäure. Sie hat dieselbe Eigenschaft wie die wasserfreie Phosphorsäure, sich beim Uebergiefsen mit Wasser nur theilweise aufzulösen und ein weifses Pulver unaufgelöst zu lassen, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arseniger Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurücklässt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen.

Die Arseniksäure trocknet beim Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Lässt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlich's Versuchen, bei einem gewissen Punkt, grofse Krystalle, die noch leichter als Chlorcalcium zerfliefsen. Dampft man eine Auflösung von Arseniksäure so weit ab, bis sich bei + 120° Säure in fester Gestalt abzusetzen anfängt, so erhält man, nach Vogel, eine dicke Flüssigkeit von 2,55 specif. Gewicht, welche 0,71 Säure enthält, und die bis zu — 26° abgekühlt werden kann, ohne etwas abzusetzen. An der Luft zieht sie Wasser an, bis ihr specif. Gewicht auf 1,935 gesunken ist.

Die Lösung der Arseniksäure in Wasser wird, wenn man sie mit schwefliger Säure sättigt, zersetzt. Die schweflige Säure oxydirt sich zu Schwefelsäure, wodurch die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt wird, welche sich in der Schwefelsäure auflöst, und dies geschieht besonders leicht, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Diese Reduction wendet man in den Fällen an, wo man Arsenik durch Schwefelwasserstoff niederschlagen will, indem dieser die arsenige Säure sehr leicht zersetzt, während dies mit der Arseniksäure schwierig und unvollständig stattfindet.

Die Arseniksäure löst sich leicht in Alkohol. Von fetten

Oelen wird sie nur unbedeutend aufgenommen. 1000 Theile Oel lösen in der Kälte nicht mehr als 0,2 Thle. Arseniksäure auf, und im Sieden ungefähr 1 Thl., welcher jedoch partiell zersetzt wird. Nach Heimpel und Grundner sollen 1000 Theile Mohnöl in der Siedhitze 27 Thle. und Ricinusöl 34 Thle. auflösen.

Die Arseniksäure ist noch giftiger, als die arsenige Säure. Sie ist eine sehr starke Säure, welche in der Wärme alle flüchtigen Säuren austreibt. Mehrere ihrer Salze mit Erden und Metalloxyden kommen im Mineralreich vor und bilden eigenthümliche Mineralspecies.

Die Arseniksäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Arsenik . . .	65,28 . .	2
Sauerstoff. . .	34,72 . .	5

Atomgewicht 1440,084 = AsO^5 oder $\dddot{As}$. Ihre Sättigungscapacität ist $^2/_5$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 13,888.

Mitscherlich hat gezeigt, dass Arseniksäure und Phosphorsäure mit einander ein ähnliches Verhältniss darbieten, wie Selensäure und Schwefelsäure. Mit denselben Basen gesättigt, geben diese gleichkrystallisirende oder isomorphe Salze. Genau so verhalten sich die beiden ersteren Säuren, und gerade diese Erscheinung war es, wodurch Mitscherlich auf die für die chemische Theorie so wichtige Lehre von der Isomorphie ähnlich zusammengesetzter Körper geleitet wurde.

Arsenikwasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen.

1. *Wasserstoffarsenik.* Nach H. Davy's Angabe soll man diese Verbindung erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers vermittelst Elektricität Arsenik als negativen Leiter anwendet. Statt frei zu werden, verbindet sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Arsenik, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metall ab. Soubeiran konnte sie auf diesem Wege nicht hervorbringen. Gay-Lussac und Thénard haben gezeigt, dass man sie in Menge erhält bei Auflösung von Arsenikkalium in Wasser, analog der schon oben erwähnten Bildung des festen Wasserstoffphosphors bei Auflösung von Phosphorkalium in Wasser. Auch hatte man angegeben, dass diese Verbindung durch Zersetzung des Arsenikwasserstoffgases durch Chlor oder durch atmosphäri-

sche Luft erhalten werde; dabei entsteht zwar ein solcher kastanienbrauner Niederschlag, er ist aber nur fein vertheiltes Arsenik ohne Wasserstoff. Das Wasserstoffarsenik kann, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Es kann in Stickgas bis zum dunklen Glühen erhitzt werden, ohne Zersetzung. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu arseniger Säure und Wasser. Als wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Verbindung giebt Soubeiran 1 Aequiv. Arsenik und 2 Aequiv. Wasserstoff an $= AsH^2$; aber die Versuche, aus welchen er dieses Resultat gezogen hat, lassen viel zu wünschen übrig.

2. *Arsenikwasserstoffgas.* Es ist von Scheele entdeckt worden. Um dieses Gas darzustellen, macht man sich zuerst, nach Soubeiran's Vorschrift, Arsenikzink, indem man gleiche Theile fein granulirtes Zink und gestofsenes Arsenik in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse schmilzt. Man zerschlägt die Retorte und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver, welches man, um damit Arsenikwasserstoff zu entwickeln, in einem Gasentwickelungsapparat mit Schwefelsäure übergiefst, die mit ihrem 3fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das auf diese Weise entwickelte Gas ist rein und enthält kein freies Wasserstoffgas. Es kann eben so gut über luftfreiem Wasser wie über Quecksilber aufgefangen werden. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischem Arsenik zu schmelzen, diese Verbindung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Thle. Schwefelantimon mit 2 Thln. saurem weinsauren Kali und 1 Thl. arseniger Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen lässt. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, mit Wasser übergossen, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muss ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas durch diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit ausgekochtem Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas

Oelen wird sie nur unbedeutend aufgenommen. 1000 Theile Oel lösen in der Kälte nicht mehr als 0,2 Thle. Arseniksäure auf, und im Sieden ungefähr 1 Thl., welcher jedoch partiell zersetzt wird. Nach Heimpel und Grundner sollen 1000 Theile Mohnöl in der Siedhitze 27 Thle. und Ricinusöl 34 Thle. auflösen.

Die Arseniksäure ist noch giftiger, als die arsenige Säure. Sie ist eine sehr starke Säure, welche in der Wärme alle flüchtigen Säuren austreibt. Mehrere ihrer Salze mit Erden und Metalloxyden kommen im Mineralreich vor und bilden eigenthümliche Mineralspecies.

Die Arseniksäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Arsenik . . .	65,28 . .	2
Sauerstoff. . .	34,72 . .	5

Atomgewicht 1440,084 = AsO^5 oder $\dddot{\overset{.}{A}}s$. Ihre Sättigungscapacität ist $^2/_5$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 13,888.

Mitscherlich hat gezeigt, dass Arseniksäure und Phosphorsäure mit einander ein ähnliches Verhältniss darbieten, wie Selensäure und Schwefelsäure. Mit denselben Basen gesättigt, geben diese gleichkrystallisirende oder isomorphe Salze. Genau so verhalten sich die beiden ersteren Säuren, und gerade diese Erscheinung war es, wodurch Mitscherlich auf die für die chemische Theorie so wichtige Lehre von der Isomorphie ähnlich zusammengesetzter Körper geleitet wurde.

Arsenikwasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen.

1. *Wasserstoffarsenik.* Nach H. Davy's Angabe soll man diese Verbindung erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers vermittelst Elektricität Arsenik als negativen Leiter anwendet. Statt frei zu werden, verbindet sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Arsenik, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metall ab. Soubeiran konnte sie auf diesem Wege nicht hervorbringen. Gay-Lussac und Thénard haben gezeigt, dass man sie in Menge erhält bei Auflösung von Arsenikkalium in Wasser, analog der schon oben erwähnten Bildung des festen Wasserstoffphosphors bei Auflösung von Phosphorkalium in Wasser. Auch hatte man angegeben, dass diese Verbindung durch Zersetzung des Arsenikwasserstoffgases durch Chlor oder durch atmosphäri-

sche Luft erhalten werde; dabei entsteht zwar ein solcher kastanienbrauner Niederschlag, er ist aber nur fein vertheiltes Arsenik ohne Wasserstoff. Das Wasserstoffarsenik kann, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Es kann in Stickgas bis zum dunklen Glühen erhitzt werden, ohne Zersetzung. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu arseniger Säure und Wasser. Als wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Verbindung giebt Soubeiran 1 Aequiv. Arsenik und 2 Aequiv. Wasserstoff an $= AsH^2$; aber die Versuche, aus welchen er dieses Resultat gezogen hat, lassen viel zu wünschen übrig.

2. *Arsenikwasserstoffgas.* Es ist von Scheele entdeckt worden. Um dieses Gas darzustellen, macht man sich zuerst, nach Soubeiran's Vorschrift, Arsenikzink, indem man gleiche Theile fein granulirtes Zink und gestofsenes Arsenik in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse schmilzt. Man zerschlägt die Retorte und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver, welches man, um damit Arsenikwasserstoff zu entwickeln, in einem Gasentwickelungsapparat mit Schwefelsäure übergiefst, die mit ihrem 3fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das auf diese Weise entwickelte Gas ist rein und enthält kein freies Wasserstoffgas. Es kann eben so gut über luftfreiem Wasser wie über Quecksilber aufgefangen werden. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Theil metallischem Arsenik zu schmelzen, diese Verbindung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Thle. Schwefelantimon mit 2 Thln. saurem weinsauren Kali und 1 Thl. arseniger Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen lässt. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, mit Wasser übergossen, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muss ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trockenen Gläsern aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas durch diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit ausgekochtem Wasser angefüllte, umgestürzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas

nach und nach entwickelt, und in der Glocke ansammelt. Von den angegebenen Methoden ist die von Soubeiran die einzige zuverlässige. Thénard's Methode giebt ein mit reinem Wasserstoffgas sehr gemengtes Arsenikwasserstoffgas. Ein so gemengtes Gas erhält man auch durch Auflösen von Zink in einer Lösung der arsenigen Säure in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink oxydirt sich dann sowohl auf Kosten des Wassers als auch der arsenigen Säure, während Arsenik und Wasserstoff sich im Ausscheidungszustande vereinigen zu Arsenikwasserstoffgas, welches sich dem Ueberschuss von reinem Wasserstoffgas beimengt. Auch die geringste Quantität von arseniger Säure, die sich in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst befindet, veranlasst, wenn man Zink darin auflöst, die Bildung von Arsenikwasserstoffgas, welches auf mehrfache Weise mit Leichtigkeit entdeckt werden kann, wie ich weiter unten anführen werde, und gerade hierdurch ist dieses Verhalten eine unserer empfindlichsten Methoden, um die Gegenwart der kleinsten Quantitäten von aufgelöster arseniger Säure zu entdecken.

Das Arsenikwasserstoffgas ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent, aber bei einer Kälte von 40 Graden wird es zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefäfsen aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung. Sein Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Das specif. Gewicht des reinen Gases ist nach Dumas 2,695; so wie es aus arsenikhaltigem Zinn entwickelt wird, hat es 0,5 specif. Gewicht. Es ist sehr giftig und tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn es weniger als $\frac{1}{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefäfsen man oft bei den Versuchen nicht verhindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der hartnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und ver-

ändert keins der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreiche. Luftfreies Wasser löst $1/5$ seines Volumens davon auf, aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach uud nach in Gestalt eines schwarzen oder schwarzbraunen Pulvers ab, welches meist metallisches Arsenik ist, worin aber Vogel auch einen Gehalt an Suboxyd vermuthet, und es bleibt endlich reines Wasserstoffgas zurück, wenn es anfänglich dem Gase beigemengt war. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge zu entzünden. Lässt man ein mit Wasserstoffgas gemengtes Arsenikwasserstoffgas aus einem feinen Rohr ausströmen und zündet das Gas an, so brennt es mit einer grünlichen Flamme und bei einer gröfseren Quantität von Arsenikwasserstoffgas, unter Bildung eines sichtbaren weifsen Rauchs von arseniger Säure. Hält man eine glasirte Porzellanscheibe gegen die Flamme, so dass diese ihrer halben Länge nach durch die Scheibe gerade abgeschnitten wird, so verbrennt fast nur der Wasserstoff und das abgeschiedene Arsenik schlägt sich auf die kalte Scheibe, so dass sich diese mit einer schwarzen, meist metallisch glänzenden Haut bedeckt, ganz aus demselben Grunde, wie wenn sich Kohle auf eine Messerklinge, die in eine Lichtflamme gehalten wird, niederschlägt. Je mehr freies Wasserstoffgas in dem Gase enthalten ist, desto vollkommener scheidet sich das Arsenik unverbrannt an der kalten Porzellanscheibe ab, so dass so kleine Quantitäten Arsenikwasserstoffgas, die kaum durch den Geruch des Gases erkannt werden können, in wenig Augenblicken die Scheibe mit einem schwarzen Fleck bedecken, worauf man die Flamme gegen eine andere Stelle brennen lässt. Eine kaum wägbare Quantität von arseniger Säure ist, wenn man sie in der Säure aufgelöst hat, die das Zink auflöst, hinreichend, eine Tasse mit schwarzen Flecken zu bedecken. Dies gehört zu unsern empfindlichsten Proben auf

die Gegenwart von Arsenik und wird die Marsh'sche Probe genannt, nach Marsh, welcher zuerst die Entdeckung machte, dass sowohl auf diese Weise das Arsenikwasserstoffgas gebildet wird, als auch, dass durch die Flecken die Gegenwart von Arsenik in dem Gase dargelegt werden kann. Wenn man in diesem Gase Schwefel, Phosphor, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Wird das Gas durch ein gelinde glühendes Rohr geleitet, so zersetzt es sich in seine Bestandtheile; das Arsenik condensirt sich an kälteren Theilen der Innenseite des Rohrs, und der Wasserstoff geht frei weg. Damit inzwischen diese Zersetzung vollständig stattfinden könne, muss ein längeres Stück von dem Rohre glühend erhalten werden, weil sich sonst ein Theil des Gases, der im Mittelpunkte durch das Rohr geht, der Zersetzung entzieht, indem er keine dazu hinreichende Hitze bekommt. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber Chlorgas einlässt, so entzündet sich jede hineinkommende Gasblase; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher fein vertheiltes reducirtes Arsenik ist.

Das Arsenikwasserstoffgas wird in keiner gröfseren Menge von kaustischen Alkalien eingesogen, als von blofsem Wasser, es wird weder von einem Aufguss von Galläpfeln, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelalkalien verändert. Es wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, wässerigem Chlor und kochendheifser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenige Säure oder Arseniksäure. Von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird es nicht verändert. Wie es sich zu Jodwasserstoffsäure verhält, ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenige Säure niedergeschlagen. Nach Soubeiran zersetzt dieses Gas auf nassem Wege nicht die Salze solcher Metalle, welche von Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst werden. Aus den Auflösungen der edlen Metalle, z. B. von Silber und Gold, wird das Metall gefällt, indem sich sowohl Arsenik als Wasserstoff oxydiren

und auflösen. In den Auflösungen der unedlen Metalle dagegen wird nur der Wasserstoff oxydirt, und das Arsenik schlägt sich mit dem vom Wasserstoff reducirten Metalle nieder. Zur Prüfung der Reinheit des Gases nimmt man am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Enthält das Gas Wasserstoffgas eingemengt, so bleibt dieses unabsorbirt zurück. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich ferner Quecksilberchlorid (Sublimat) aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $^1/_{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arseniger Säure, mit Quecksilberchlorür vermischt, ab. Dieses Häuten bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welche allmälig dunkler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleiben die mit dem Arsenikwasserstoffgas vermengt gewesenen fremden Gase zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenige Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen ist; war aber dieses nicht der Fall, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man eine Verbindung von Quecksilber und Arsenik. Inzwischen hat nach H. Rose's Untersuchung der Niederschlag, welcher durch Arsenikwasserstoffgas in einer Lösung von Quecksilberchlorid gebildet wird, so lange die Lösung noch unzersetztes Chlorid enthält, eine andere Zusammensetzung, als hier eben nach Stromeyer und Soubeiran angeführt wurde. Rose fand, dass der Niederschlag eine unlösliche Verbindung von Arsenikquecksilber mit Quecksilberchlorid ist. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist. Wird, nachdem das Quecksilberchlorid aus der Lösung niedergeschlagen ist, der Niederschlag mit Arsenikwasserstoffgas geschüttelt, so zersetzt sich das darin enthaltene Quecksilberchlorid, und der Niederschlag verwandelt sich in eine Verbindung von 1 Aequivalent Arsenik und 3 Atomen Quecksilber.

Leitet man Arsenikwasserstoffgas über ein glühendes Metalloxyd, so wird das Metall reducirt und das Arsenik vereinigt sich mit demselben. Dadurch scheidet sich das Arsenik

vollständig ab, und die geringsten Spuren, welche ein Wasserstoffgas davon enthalten kann, werden daraus aufgenommen, so dass sie ihrem Gewichte nach bestimmt werden können, wenn man das Oxyd vorher gewogen hatte. Der Punkt von dem Oxyde, welcher zuerst von dem Gase getroffen wird, sättigt sich mit Arsenik, ehe sich etwas weiter hin davon absetzt. Wendet man hierzu Kupferoxyd an, so wird das Metall weifs, und man sieht deutlich, wie weit das Stück reicht, welches in Arsenikkupfer verwandelt worden ist. Dies ist zugleich die sicherste und am leichtesten ausführbare Methode, das Arsenik aus dem mit Arsenikwasserstoffgas gemengten Wasserstoffgase aufzufangen. Das kleinste Körnchen von Arsenikkupfer verbreitet, wenn man es mit ein wenig kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, den unverkennbaren Geruch des Arsenikmetalls. Aber auch reducirte Metalle nehmen, wenn man sie in einem Strom von Arsenikwasserstoffgas oder in einem Gemenge von demselben und von Wasserstoffgas bis zum Glühen erhitzt, das Arsenik vollständig daraus auf. Ist das Gas frei von überschüssigem Wasserstoffgas, so entstehen aus 2 Volumen Arsenikwasserstoffgas 3 Volumen reines Wasserstoffgas, gerade so, wie es mit dem Ammoniakgase und mit dem Phosphorwasserstoffgase der Fall ist.

Das Arsenikwasserstoffgas besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.	Atome.
Arsenik . .	98,05 . .	1	2
Wasserstoff .	1,95 . .	3	6

Aequivalentgewicht 977,523 = AsH^3. Es besteht aus 1 Volum Arsenikgas und 3 Volumen Wasserstoffgas, condensirt von 4 zu 2 Volumen. Das hiernach berechnete specif. Gewicht ist = 2,7, was so nahe, als man erwarten kann, mit dem Resultat von Dumas' Wägungsversuche übereinstimmt. Wenn das Arsenikwasserstoffgas Metallsalze auf die Weise reducirt, dass sich nur der Wasserstoff oxydirt, so entsteht eine Verbindung von 3 Atomen von dem Metalle mit 1 Aequivalent Arsenik. Der Niederschlag, welchen Arsenikwasserstoffgas in einer Lösung von Quecksilberchlorid hervorbringt, ehe der letztere völlig niedergeschlagen ist, besteht nach H. Rose's Versuchen aus $Hg^3As + 3\,HgCl$, worin Hg ein Atom Quecksilber bedeutet.

Das Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder

Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und gröfsere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Oel wird dick, milchig, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weifser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Verbindungen des Schwefels mit Arsenik. Das Arsenik kann, so wie das Selen und der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunklere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver, als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik er enthält, um so schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemisch, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Dies beweist nicht, dass Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur, dass alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon fünf bestimmte Verbindungen, nämlich:

1. *Schwarzes Schwefelarsenik,* welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas in's Bräunliche ziehende Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen Bleisuperoxyd. In Destillationsgefäfsen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht in der Luft, es entzündet sich aber leicht bei einem Wärmegrad, der noch nicht bis $+ 100^{0}$ geht. Die Verbindung besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	96,56 . . .	6
Schwefel . . .	3,44 . . .	1

Atomgewicht 5841,67 $=$ $As^{6}S$. Es ist unbekannt, ob sie unzersetzt eine Verbindung eingeht.

2. *Unterarseniges Sulfid* kommt im Mineralreiche vor und hat den Namen Realgar erhalten. Zuweilen findet es

sich, wie z. B. bei Kapnick in Siebenbürgen, krystallisirt in Gestalt eines schiefen rhombischen Prisma's mit doppelten Durchgängen. Es kann künstlich hervorgebracht werden, wenn man 1 Aequivalentgewicht Arsenik und 2 Atomgewichte Schwefel, oder 2 Aequivalentgewichte arsenige Säure und 5 Atomgewichte Schwefel innig mengt und in einem Destillationsgefäfse zusammenschmilzt. In dem letzteren Falle werden 3 Atomgewichte Schwefel in schweflige Säure verwandelt, die gasförmig weggeht, und 2 Aequivalentgewichte unterarseniges Sulfid bleiben zurück. Durch Destillation wird es völlig rein erhalten, wenn es die Materialien nicht schon vorher waren. Nach dem Erkalten ist es hart, spröde, durchsichtig und schön roth, was Veranlassung gegeben hat, dasselbe Arsenikrubin zu nennen. Es besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	70,03 . . .	1
Schwefel . . .	29,97 . . .	2

Aequivalentgewicht 1342,414 = $\overline{As}S^2$ oder $\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$. Bei seiner Auflösung in kaustischem Kali bildet sich arsenigsaures Kali und Kalium-Hyposulfarsenit in dem Verhältnisse von $\dot{K}\ddot{\overline{As}}$ zu 3 $\acute{K}\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$. Aber da in dem arsenigsauren Kali 1 Atom Sauerstoff von dem Arsenik aufgenommen worden ist, den es nicht gegen Schwefel auswechseln konnte, so muss Arsenik von seinem Schwefel geschieden und für jedes $\dot{K}\dddot{\overline{As}}$ + 3 $\acute{K}\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$ ein einfaches Atom Arsenik ausgeschieden werden, welches sich dann mit $\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$ zu einer niedrigeren Schwefelungsstufe vereinigt. Um auf diese Weise 1 Atomgewicht $\overline{As}^6S$ zu bilden, werden 50 Atomgewichte $\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$ erfordert, wovon dann 11 Atome $\dot{K}\dddot{\overline{A}}$ und 33 Atome $\acute{K}\overset{\prime\prime}{\overline{As}}$ entstehen. Es verbindet sich mit Schwefelbasen zu eigenen Schwefelsalzen, die in Wasser gewöhnlich schwerlöslich sind. Seine Sättigungscapacität ist gleich der Hälfte seines Schwefelgehalts. Das Realgar wird zur Bereitung des sogenannten indischen Weifs-Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein inniges Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar entzündet wird. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farblos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches auf der See in einer Entfernung von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es

wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater Feuer von ungewöhnlichem Glanze hervorzubringen.

3. *Arseniges Sulfid* (*Auripigment*) wird erhalten, wenn eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citrongelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und von Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, schmilzt es erst und wird darauf sublimirt. Wird es in offenen Gefäfsen erhitzt, so brennt es mit einer blassblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch nach schwefliger Säure und weifsem Rauch. In einer Retorte erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenige Säure, die auf Kosten der im Gefäfse befindlichen Luft gebildet wird, und destillirt unverändert über. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen der vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor. Ihre Krystallform ist, wie die der vorhergehenden, ein schiefes rhombisches Prisma; sie hat aber nur einen Durchgang, nach dem sie sich in Blätter theilen lässt.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Inzwischen ist diese Lösung wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Theilen zu betrachten; denn allmälig scheidet sich das Schwefelarsenik ab und fällt nieder. Einige Versuche von Pfaff lassen vermuthen, dass im Anfange der Einwirkung von Schwefelwasserstoff eine Verbindung von arseniger Säure mit arsenigem Sulfid gebildet werde, was um so wahrscheinlicher wird, da dies auch beim Antimon stattfindet. Dies verdient eine genauere Untersuchung, da es nicht so selten vorkommt, dass man aus Niederschlägen von arsenigem Sulfid arsenige Säure durch Salzsäure ausziehen kann. Wendet man zur Fällung einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff an, und lässt die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so wird nur arseniges Sulfid erhalten. Ist die Flüssigkeit mit Salzsäure gemengt worden, so findet dies auch statt, weil die arsenige Säure von dieser zurückgehalten wird, bis sie sich zersetzt, Die ausgefällte saure Flüssigkeit ist gewöhnlich gelblich, und trübt sich beim Ver-

dunsten durch ein wenig Schwefelarsenik, welches dann völlig niederfällt, während die Flüssigkeit farblos wird.

Das arsenige Sulfid gehört zu den stärkeren Sulfiden; es absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in ein blassgelbes Pulver; es wird von allen alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst und treibt mit Hülfe der Wärme aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, indem sich eine Auflösung von arsenigsaurem Kali und Sulfarsenit von Kalium bildet, wie ich bei den Schwefelsalzen noch näher auseinanderzusetzen Gelegenheit haben werde.

Das arsenige Sulfid besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	60,90 . .	1
Schwefel . . .	39,10 . .	3

Atomgewicht 1543,579 = AsS^3 oder $\overset{'''}{As}$. Seine Sättigungscapacität ist $^2/_3$ von seinem Schwefelgehalt. Es ist so bedeutend weniger giftig, als die arsenige Säure, dass es zuweilen gelingt, den Vergiftungssymptomen der letzteren durch Wasser, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, entgegenzuwirken. Dessenungeachtet ist es doch ein Gift. Es ist in dem sogenannten Rusma Turcorum enthalten, einer Art Seife, welche angewandt wird, um Haare von lebenden Körpertheilen wegzunehmen.

4. *Arseniksulfid.* Man erhält es durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arseniksaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Schwefelsalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen, der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, dass er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, aufser etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es schmilzt viel schwerer als Schwefel, und erhält nachher eine dunklere, röthliche Farbe. Es sublimirt sich unverändert zu einer zähe fliefsenden, rothbraunen, nicht im mindesten krystallinischen Masse, welche, erkaltet, durchsichtig und schwach gelbroth ist. Wird es vor dem Schmelzen mit Alkohol gekocht, so löst dieser Schwefel daraus auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt, und das Schwefelarsenik bekommt eine tiefere Farbe. Noch nass auf ein Lackmuspapier gelegt, gegen welches man den Dampf

von kochendem Wasser strömen lässt, röthet es das Papier; oder mit Lackmusinfusion gekocht, wird diese roth, geht aber beim Erkalten meist wieder in Blau zurück. Es wird leicht von den Hydraten der Alkalien, von concentrirtem, kaustischem Ammoniak (verdünntes hinterlässt Schwefel) und von den Hydraten der alkalischen Erden aufgelöst; aus den Sulfhydraten treibt es den Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen aus, und aus sowohl neutralen als zweifach-kohlensauren Salzen treibt es die Kohlensäure im Kochen aus, und um so leichter, je concentrirter die Auflösung ist.

Das Arseniksulfid besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	48,3 . .	1
Schwefel . . .	51,7 . .	5

Seine Sättigungscapacität ist $^2/_5$ und vorzugsweise $^3/_5$ von seinem Schwefelgehalt.

5. *Arsenikübersulfid.* Diese höchste Schwefelungsstufe des Arseniks entsteht durch Fällung einer neutralen Auflösung von Kalium- oder Natrium-Sulfarseniat mit Alkohol und Abdestillation der Hälfte oder höchstens $^2/_3$ des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben, glänzenden Krystallschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystallschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Sie schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel. Aus der übrigen Flüssigkeit setzt sich oft beim langsamen Abdampfen eine niedrigere Schwefelungsstufe des Arseniks mit rother Farbe ab.

Das Arsenikübersulfid besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	20,61 . .	1
Schwefel	79,39 . .	18

Aequivalentgewicht 4561,054 = AsS^{18}. Es enthält also $1^1/_2$mal so viel Schwefelatome als das Phosphorübersulfid.

Phosphorarsenik. Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Chlorarsenik. Wird metallisches Arsenik mit Quecksilberchlorür vermischt und destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes, in dünnen Lagen braun oder brandgelb durchscheinendes Sublimat, und in der Retorte bleibt Arsenikquecksilber. Das Sublimat ist in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich. Kaustisches Kali löst arsenige Säure daraus auf, unter Bildung von Chlorkalium und Arsenikquecksilber. Es enthält weniger Chlor, als dem Sauerstoffgehalte in der arsenigen Säure proportional ist. Nach einer Untersuchung von Capitaine soll diese Verbindung aus 1 Aequivalent Quecksilberchlorür und 1 Aequivalent Arsenik zusammengesetzt sein. Diese Verbindungsart ist nicht wahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist es, dass sie aus 1 Atom Arsenikquecksilber und 1 Atom Quecksilberchlorid = HgAs + HgCl besteht.

Arseniksuperchlorür. Es entsteht bei der bei gewöhnlicher Temperatur von selbst eintretenden Verbrennung von Arsenik in Chlorgas. Man erhält es ferner durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Arsenik mit 6 Thln. Quecksilberchlorid, oder nach L. Gmelin durch Destillation von arseniger Säure mit Kochsalz und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es destillirt als eine farblose, ölartige, sehr schwere Flüssigkeit über. Es raucht an der Luft und erstarrt noch nicht bei — 29°. Sein Siedepunkt ist + 132°, und sein Gas hat nach Dumas 6,3 specif. Gewicht. Das Arseniksuperchlorür besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	41,45 . .	1
Chlor	58,55 . .	3

Aequivalentgewicht 2268,04. In Gasform besteht es aus 1 Volum Arsenikgas und 3 Vol. Chlorgas, condensirt von 4 zu 2 Volumen, und hat dann nach der Rechnung 6,258 specif. Gewicht. Von Wasser wird es in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Mit Hülfe von Wärme löst es sowohl Schwefel als Phosphor auf, welche sich jedoch beim Abkühlen wieder ausscheiden. Es absorbirt sein 10faches Volumen Chlorkohlenoxydgas, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder entbunden wird. Es verbindet sich mit Terpenthinöl, Baumöl und Colophonium. — Es ist nicht bekannt, ob es ein der Arseniksäure proportionales Arseniksuperchlorid gebe;

durch Destillation von Kochsalz mit arseniksaurem Kali und Schwefelsäure ist es nicht zu erhalten.

Das Arseniksuperchlorür kann sich nach H. Rose mit Schwefelchlorid in zwei verschiedenen Verhältnissen vereinigen. Die eine Verbindung wird erhalten, wenn man unterarseniges Sulfid in Pulverform und bei gewöhnlicher Lufttemperatur der Einwirkung eines langsamen Stroms von wasserfreiem Chlorgas aussetzt. Es absorbirt das Chlorgas und bildet damit einen braunen flüssigen Körper, der sich nicht mit mehr Chlor verbinden lässt, wenigstens nicht ohne Einfluss von Wärme oder directem Sonnenlicht. Die andere erhält man auf dieselbe Weise aus arsenigem Sulfid, sie ist im Ansehen dem vorhergehenden vollkommen ähnlich. Die erstere besteht aus $AsGl^3 + 2SGl$, die letztere aus $AsGl^3 + 3SGl$. Beide absorbiren viel Ammoniakgas. Durch Wasser werden sie zersetzt, unter Bildung von Schwefelsäure, schwefliger Säure und arseniger Säure, und unter Abscheidung von Schwefel.

Arseniksuperbromür. Arsenik und Brom, in Berührung gebracht, vereinigen sich, nach den Versuchen von Serullas, unter Feuerentwickelung. Man wirft nach und nach pulverförmiges Arsenik in Brom, und wenn bei neuem Zusatz keine Entzündung mehr eintritt, wird die Masse destillirt. Das Bromür geht als eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über und krystallisirt in der Vorlage. Unter + 20° ist es starr, zwischen + 20° und 25° wird es flüssig. Bei + 220° siedet es. Bei Abkühlung seines Gases krystallisirt es in langen Prismen. Es raucht wenig an der Luft, zieht aber Feuchtigkeit daraus an. Von vielem Wasser wird es in arsenige Säure, die sich absetzt, und in aufgelöst bleibende Bromwasserstoffsäure zersetzt.

Das Arseniksuperbromür besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	24,26 . .	1
Brom	75,74 . .	3

Aequivalentgewicht 3875,0 = $AsBr^3$.

Arseniksuperjodür. Es kann sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege erhalten werden. Man legt in eine Retorte mit weitem Halse ein Gemenge von 1 Thl. Arsenik und 3 Thln. Jod, setzt die Retorte so tief in ein Sandbad, dass die ganze Kugel bedeckt ist, erhitzt bis zur Vereinigung und sublimirt

die Verbindung. Das Arseniksuperjodür schiefst dann in der Wölbung und dem Halse der Retorte in ziegelrothen glänzenden Blättern an. Um es auf nassem Wege darzustellen, digerirt man, nach Plisson, 3 Thle. fein gepulvertes Arsenik mit 10 Thln. Jod und 100 Thln. Wasser, so lange als noch Jod zu riechen ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft; bei einer gewissen Concentration erhält man rothe Krystalle von Arseniksuperjodür. Um es wasserfrei zu erhalten, muss man bis zur Trockne verdunsten und die Masse bis zum Schmelzen erhitzen. Nach dem Erkalten ist es schön ziegelroth und im Bruch krystallinisch. Es lässt sich grofsentheils ohne Zersetzung sublimiren. Es kann sich mit einer noch gröfseren, noch nicht bestimmten Menge Jods verbinden. Von vielem Wasser wird es ohne Rückstand aufgelöst; lässt man es aber mit wenigem Wasser digeriren, so wird es zersetzt. Es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure, die sich auflöst, und es scheiden sich weifse Krystallschuppen ab, die, nach Plisson, aus veränderlichen Proportionen arseniger Säure, Arseniksuperjodür und Wasser bestehen. Gelinde erhitzt, verliert diese Verbindung das Wasser und wird gelb; bei höherer Temperatur sublimirt sich zuerst Jodarsenik und darauf arsenige Säure. Wird das Arseniksuperjodür bis zur Sättigung in siedendem Alkohol aufgelöst, so schiefst es beim Erkalten in Krystallen an, die eine dunklere rothe Farbe haben; aber weder diese, noch die auf nassem Wege erhaltenen sind völlig frei von einer Einmengung von arseniger Säure. Der Alkohol hält den gröfsten Theil von dem, was sich auflöste, auf Kosten der Bestandtheile des Alkohols zu anderen Verbindungen umgesetzt zurück, und dies kann also nicht durch Verdunstung des Alkohols als Superjodür wieder erhalten werden. Dieses Superjodür besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	16,55 . .	1
Jod	83,45 . .	3

Aequivalentgewicht 5678,58 $= AsI^3$. Man hat angefangen, dasselbe als äufserliches Heilmittel gegen Krebs anzuwenden.

Arseniksuperfluorür. Es wird erhalten, wenn ein Gemenge von 5 Theilen Fluorcalcium (Flufsspath), 4 Thln. arseniger Säure und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure destillirt wird, wobei eine farblose, rauchende Flüssigkeit übergeht, welche sich mit

Wasser in Arsenik-Fluorwasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt. Von Glas wird sie vollkommen zersetzt, es entweicht Fluorkieselgas und arsenige Säure bleibt zurück. Ihr specif. Gewicht ist, nach Unverdorben, welcher diese Verbindung zuerst untersuchte, 2,73. Ihr Siedepunkt ist bei + 63°, und sie besteht aus:

	Procente.	Aequivalente.
Arsenik . . .	57,27 . .	1
Fluor . . .	42,73 . .	3

Aequivalentgewicht 1641,49 = AsF^3. Es absorbirt Ammoniakgas und bildet damit eine feste Verbindung, die unverändert sublimirt werden kann. Die oben angeführte Arsenikfluorwasserstoffsäure ist eine Verbindung von Arseniksuperfluorür mit Fluorwasserstoffsäure, die noch nicht genauer untersucht ist, und welche bei der genauen Sättigung der Fluorwasserstoffsäure durch Salzbasen Verbindungen von Fluorür und Arseniksuperfluorür in einem noch nicht bestimmten Verhältnisse giebt.

Mit *Cyan* ist noch keine Arsenikverbindung hervorgebracht worden.

Mit *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* vereinigt sich das Arsenik zu einem zusammengesetzten Radical, dem *Kakodyl* = $C^4H^{12}As$, welches für sich dargestellt werden kann, und welches vollständiger, als irgend ein anderes der bekannten zusammengesetzten Radicale, die einfachen Radicale in ihren Verbindungsverhältnissen nachahmt. Es wird in Gestalt von Kakodyloxyd hervorgebracht, wenn man wasserfreies acetylsaures Natron mit arseniger Säure mengt und das Gemenge in einem Destillationsgefäfse einer höheren Temperatur aussetzt. Dasselbe soll am Ende der Pflanzenchemie unter den Producten der trockenen Destillation beschrieben werden.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selen aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig, als jeder ihrer Bestandtheile, weshalb der Ueberschuss des einen oder des andern durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es in's Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik im Maximum zu sein scheint; das Rückständige fliefst nachher bei fortgesetztem gelinden Glühen ohne Aufwallung. In voller Weifsglühhitze destillirt

auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich in's Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Arsenikmetalle. Das Arsenik vereinigt sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden, in Verbindung damit, spröde und die schwerschmelzbaren leichtflüssiger.

Arsenikkalium und *Arseniknatrium.* Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, wird sie zersetzt, das Kalium oder Natrium wird zu Alkali oxydirt, es entwickelt sich Arsenikwasserstoffgas und Arsenik scheidet sich in braunen Flocken ab.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zu Säure oxydirt und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äufserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun und in ihrem Innern schwarz. Es ist ein Gemenge von arseniksaurem Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt während einiger Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann aus einem Gemenge von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung jenes Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Leiden starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, dass man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali darum keinen Arsenikwasserstoff erhalte, weil die Temperatur so hoch sei, dass dieses Gas zersetzt werde. Gay-Lussac fand, dass, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu anderen Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali erhitzt wird. Die neuesten Untersuchungen

über diesen Gegenstand sind von Soubeiran. Die Resultate seiner Versuche bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wussten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwickelung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgiefsen von Wasser eine Entwickelung von Arsenikwasserstoff veranlasst. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, dass das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwickelung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt es auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustande gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenigsaures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radicals gefärbt, die beim Aufgiefsen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Arsenikaluminium. Es entsteht, wenn man die beiden Bestandtheile bis zum Glühen mit einander erhitzt. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich. Die Verbindung ist dunkelgrau, pulverförmig, nimmt beim Reiben dunkeln Metallglanz an, und riecht schwach nach Arsenikwasserstoffgas. In kaltem Wasser entwickelt sie nur langsam Arsenikwasserstoffgas; beim Erwärmen entwickelt sich das Gas ganz rasch.

Arsenikberyllium. Es bildet sich, unter Feuererscheinung, wie das vorhergehende. Es ist ein graues Pulver, welches in Wasser Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Wird Arsenik mit *fetten Oelen* gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

4. Antimon. (*Antimonium*, *Stibium*.)

Das Antimon kommt beinahe in allen Ländern im Mineralreich vor. Man trifft es bisweilen in gediegenem Zustande, bisweilen oxydirt, am gewöhnlichsten aber mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind schon sehr lange bekannt, obgleich Basilius Valentinus der Erste ist, der seiner Reduction zu Metall erwähnt hat. Es hat bei den Alchemisten so grofse Aufmerksamkeit erregt, dass gewiss kein Metall, selbst nicht Quecksilber und Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessenungeachtet sind unsere Kenntnisse von diesem Metalle noch nicht vollständig.

Das Antimon kommt im Mineralreiche stets mehr oder weniger mit Arsenik verunreinigt vor, das es in allen seinen Verhältnissen nachahmt. Sie ersetzen sich einander in den natürlichen Verbindungen, deren Krystallform dadurch nicht verändert wird, und selten findet sich das eine, ohne wenigstens von einer Spur von dem andern begleitet zu sein. Aber es ist leicht, Arsenik frei von Antimon zu bekommen, dadurch, dass sich reines Arsenik von einer weit weniger flüchtigen Verbindung zwischen beiden sublimirt, aus welcher der Arsenikgehalt um so viel schwieriger vollkommen geschieden werden kann, da deren chemische Verwandtschaft bewirkt, dass sie sich gegen die Reagentien einigermafsen gleich verhalten, mit denen man sie zu scheiden versucht. Es ist daher eine grofse Seltenheit, das Antimon so rein zu erhalten, dass es, mit kohlensaurem Natron auf der Kohle stark vor der Löthrohrflamme erhitzt, nicht einen deutlich erkennbaren Geruch nach Arsenik ausstöfst, wenn man gut darauf bläst. Da Antimon auf vielfache Weise als inneres Heilmittel angewandt wird, so ist es von der gröfsten Wichtigkeit, das Arsenik daraus zu entfernen; aber diese Aufgabe ist noch nicht als zuverlässig gelöst zu betrachten.

Das metallische Antimon erhält man am leichtesten nach folgendem Verfahren: 4 Thle. Schwefelantimon, 3 Thle. roher Weinstein und $1\frac{1}{2}$ Thle. Salpeter werden fein gerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nach und nach in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel geworfen, und nach beendigter Verpuffung noch im Feuer gelassen, bis dass sie vollständig geschmolzen ist. Je schneller dies geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Die geschmolzene Masse

wird hierauf ausgegossen, und zwar am besten in eine erwärmte, inwendig mit Fett bestrichene, kegelförmige Form von Metall (einen sogenannten Giefspuckel), worin sich das Metall zu unterst senkt, und nachher von der Salzmasse leicht zu trennen ist. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, diesen darauf zu zerschlagen und den Metallklumpen herauszunehmen. Der Kohlenstoff in der Weinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Weinstein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückbleibende Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist.

Das im Handel vorkommende Schwefelantimon ist mit gröfseren oder geringeren Quantitäten von Blei-Sulfantimonit und mit Schwefeleisen gemengt, und aufserdem auch mit arsenigem Sulfid. Bei der erwähnten Reductionsweise werden auch diese Metalle reducirt und dieselben sind dann in dem metallischen Antimon in Gestalt von damit zusammengeschmolzenem Antimonblei und Antimoneisen enthalten. Ein grofser Theil von dem Arsenik bleibt in der Schlacke zurück in Gestalt von Kalium-Sulfarseniat, aber nicht völlig, so dass das Antimon auch nicht arsenikfrei ist. Der auf diese Weise hervorgebrachte Regulus Antimonii, wie er im Handel vorkommt, ist also weit entfernt, reines Antimon zu sein. Am schwierigsten ist die Abscheidung des Arseniks, wozu viele Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen die von Wöhler wahrscheinlich die beste ist. Sie gründet sich auf die Verwandlung der Metalle in Säuren durch Verbrennen mit Salpeter, worauf sich das arseniksaure Kali, aufser dem überschüssigen Alkali, leicht in Wasser auflösen lässt, während das antimonsaure Kali ungelöst bleibt.

Nach ihm verfährt man folgendermafsen: 1 Thl. fein gepulvertes Antimon wird mit $1\frac{1}{4}$ Thln. Salpeter sehr innig zusam-

mengerieben und alsdann noch $\frac{1}{2}$ Thl. gepulvertes wasserfreies kohlensaures Kali oder Natron zugemischt Die Masse wird in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Sobald er schwach glüht, fängt sie an, ruhig zu verbrennen. Wenn die Verbrennung vollständig geschehen ist, drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel, und giebt noch etwa eine $\frac{1}{2}$ Stunde lang stärkere Hitze, so dass die Masse zwar nicht in Fluss kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich, in Folge der entwickelten Gase, aufgebläht hat. Alsdann nimmt man sie, noch glühend, also noch weich, vermittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstöfst sie zu Pulver und wirft sie in, schon im voraus zum Kochen gebrachtes Wasser. Sie besteht nun, das überflüssige Alkali abgerechnet, aus antimonsaurem und arseniksaurem Alkali. Letzteres kann durch Wasser ausgezogen werden, das antimonsaure Alkali aber ist im Wasser, welches andere Kalisalze enthält, unauflöslich. Nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen giefst man, nach starkem Aufrühren, die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatz von den noch nicht völlig aufgeweichten gröfseren Körnchen ab, zerdrückt letztere in dem Gefäfse selbst mit einem Pistill, und kocht sie von Neuem mit Wasser aus. Alsdann giefst man die ganze Flüssigkeitsmasse zu der zuerst erhaltenen, lässt das aufgeschlämmte, pulverförmige antimonsaure Alkali sich absetzen, und giefst die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgiefsen grofser Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Decantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen; man bringt es nun auf ein Filtrum und trocknet es. Die alkalische Lauge enthält nicht so viel Antimon aufgelöst, dass sich dessen Abscheidung durch Zusatz einer Säure lohnte. Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die später aufgegossenen Waschwasser nicht mehr so vollständig klären, wie die erste, stark alkalische Lauge, dass sie wenigstens längere Zeit dazu erfordern. Daher kann man auch das antimonsaure Kali, nach Abgiefsung der ersten Lauge, sogleich auf ein Filtrum bringen, und auf diesem vermittelst eines Waschapparats*) auswaschen lassen.

*) Siehe im letzten Theil den Art. *Waschflasche*.

Das so erhaltene antimonsaure Kali ist so gut wie vollkommen arsenikfrei; aber beim strengen Daraufblasen mit einem Löthrohr auf der Kohle giebt sich doch gewöhnlich ein schwacher Geruch nach Arsenik zu erkennen; es ist ein weifses Pulver. Wenn es gelb ist, so zeigt dieses einen Gehalt an antimonsaurem Bleioxyd oder Eisenoxyd an. Um es zu Metall zu reduciren, schmilzt man das antimonsaure Kali bei mäfsiger Glühhitze mit seinem halben Gewichte Weinstein zusammen. Man erhält dadurch einen wohlgeflossenen, wenig glänzenden, etwas geschmeidigen Regulus von Antimon-Kalium. Man zerschlägt ihn in kleinere Stücke und wirft sie, um das Kalium zu oxydiren und zu entfernen, in Wasser, worin sie mit grofser Heftigkeit Wasserstoffgas entwickeln. Das zurückbleibende kaliumfreie Antimonpulver wendet man so an, oder schmilzt es nochmals zu einem Regulus zusammen. — Bei dieser Reinigungsmethode ist der Zusatz von kohlensaurem Alkali zum Salpeter durchaus nothwendig, weil ohne die Gegenwart des freien Alkali's ein Theil der gebildeten Arseniksäure, wahrscheinlich mit Antimonoxyd verbunden, in der Antimonsäure zurückbleiben würde. — Anstatt des gewöhnlichen Salpeters kann man mit demselben Vortheil salpetersaures Natron (Chilisalpeter) anwenden, zumal da antimonsaures Natron ein in Wasser noch weniger lösliches Salz ist, als das antimonsaure Kali, und der Chilisalpeter weniger kostbar ist, als gewöhnlicher Salpeter.

Das erhaltene Antimon wird von dem Eisen und Blei, welche noch darin enthalten sein können, auf die Weise befreit, dass man $1/3$ davon mit Salpetersäure zu Antimonoxyd oxydirt, dieses nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Mörser mit den zu einem feinen Pulver geriebenen übrigen $2/3$ genau mengt, und dieses Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt, worauf es sich nach dem Erkalten in zwei Schichten getrennt hat, von denen die untere reines Antimon ist, und die obere Antimonoxyd, verunreinigt und zusammengeschmolzen mit den Oxyden der fremden Metalle, welche sich auf Kosten des Antimonoxyds oxydirt haben, während sich eine entsprechende Portion Antimon reducirt hat.

Liebig schreibt zur Reinigung des Antimons von Arsenik vor, 16 Theile grobes Pulver von Regulus antimonii mit 1 Thl.

natürlichen Schwefelantimons und 2 Thln. trocknen kohlensauren Natrons zu mengen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel zu schütten, darin bis zum Schmelzen zu erhitzen und eine Stunde lang geschmolzen zu erhalten. Der Grund dieser Methode besteht darin, dass das Natron auf Kosten des Schwefels in dem Schwefelantimon schwefelsaures Natron und Trisulfuret von Natrium bildet, welches letztere die Bildung von Natrium-Sulfantimonit veranlasst, aus dem beim fortgesetzten Schmelzen das Antimon durch Arsenik, Blei, Eisen und Kupfer ausgefällt wird, welche dann von dem Schwefelsalz aufgenommen werden, und zuletzt das Antimon rein übrig lassen. Aber das abgeschiedene Antimon vereinigt sich dabei mit Schwefelantimon, welches davon, ungeachtet der Einwirkung des alkalischen Flusses zurückgehalten wird. Es muss daher, wenn es nach dem Erkalten von der Schlacke befreit worden ist, zerstofsen und zweimal von Neuem mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen werden, indem man es jedesmal eine Stunde lang damit geschmolzen erhält. Zu der ersten Umschmelzung wendet man die $1\frac{1}{2}$fache Gewichtsmenge vom Antimon kohlensauren Natrons an, und zu der zweiten nur eine gleiche Gewichtsmenge. Die Schlacke der ersten Umschmelzung ist leberbraun, die der zweiten nur hellgelb. Von 16 Thln. Regulus antimonii bekommt man 15 Thle. gereinigtes Antimon. Es ist jedoch nicht so arsenikfrei, wie das nach Wöhler's Methode erhaltene.

Ferner sind noch folgende Methoden zur Entfernung des Arseniks vorgeschlagen worden:

Wiegand digerirt geschlämmtes natürliches Schwefelantimon (Antimonium crudum praeparatum) mit seiner doppelten Gewichtsmenge kaustischen Ammoniaks, und lässt dieses damit 48 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche stehen, während man es von Zeit zu Zeit damit durchschüttelt. Das Ammoniak löst das arsenige Sulfid daraus leicht auf, dagegen das antimonige Sulfid in einem geringeren Verhältnisse. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen und das Ungelöste abgewaschen, welches nun arsenikfrei sein soll. Das Antimon wird nun daraus auf die eben angeführte Weise mit Salpeter und Weinstein reducirt.

Capitaine giebt als sichere Methode zur Entfernung der letzten Spur von Arsenik an, dass man 1 Theil fein geriebenes

Antimon sehr genau mit 3 Thln. fein pulverisirten Quecksilberchlorids mengen und das Gemenge destilliren soll. Dabei geht in die Vorlage ein braunes Antimonchlorid über, welches bei neuer Rectification farblos übergeht, aber mit Zurücklassung des braunen Körpers, welcher sich zuletzt in der Wölbung der Retorte sublimirt, und welcher die vorhin angeführte Verbindung von HgAs + HgGl ist. Aus dem Antimonchlorid wird dann das Antimonoxyd durch Wasser niedergeschlagen und dasselbe mit schwarzem Fluss reducirt.

Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weifsglühen, und wirft eine gewisse Quantität kleiner Nägel hinein. Wenn auch diese weifsglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Berthier hat diese Methode auf folgende Weise verbessert: 100 Thle. natürliches Schwefelantimon, 42 Thle. Eisenfeile, 10 Thle. wasserfreies schwefelsaures Natron und 2 Thle. Kohlenpulver werden genau gemengt und in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die Kohle reducirt das schwefelsaure Natron zu Schwefelnatrium, von dem dann das Schwefeleisen und Schwefelarsenik aufgelöst werden und metallisches Antimon abgeschieden wird. Es muss jedoch nachher noch ein paarmal mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen werden, um von einem rückständigen Schwefelgehalt befreit zu werden.

In reinem Zustande hat das Antimon eine fast silberweifse Farbe, starken Glanz und ein fein blättriges oder körnig krystallinisches Gefüge. Das im Handel vorkommende unreine Metall ist zinnweifs und oft so grofsblättrig, dass sich wahre Blätterdurchgänge erkennen lassen. Das Antimon ist leicht krystallisirt zu erhalten, wenn man es nach dem Schmelzen langsam erkalten lässt, und nach Erstarrung der Oberfläche den noch flüssigen inneren Theil ausgiefst. Nach Haüy ist seine Krystallform ein Octaëder, nach Marx aber ein dem Würfel sehr nahe kommendes Rhomboëder, dessen Form nicht mit dem regulären System vereinbar ist. Nach Mitscherlich hat es dieselbe Krystallform, wie Tellur und Arsenik, und ist

mit diesen isomorph. Lässt man geschmolzenes Antimon in einem kegelförmigen Gefäfse erstarren, so zeigt es auf seiner Basis eine sternförmige Krystallisation. Es ist spröde und leicht zu pulvern. Sein specifisches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. Scheerer und Marchand fanden das specifische Gewicht des völlig reinen Antimons = 6,715. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,05077, nach Dulong und Petit = 0,0507. Es ist leicht schmelzbar; man giebt seinen Schmelzpunkt zu + 425° an. In der Weifsglühhitze verdampft es und kann in einem Strome von Wasserstoffgas auf die bei der Destillation des Tellurs beschriebene Art destillirt werden, aber es erfordert dazu eine stärkere Hitze als das Tellur.

Das Antimon erhält sich unverändert, sowohl in der Luft als auch unter Wasser und in Auflösungen von Alkali.

Es wird von keinen anderen verdünnten Säuren angegriffen, als von Salpetersäure und von Königswasser. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas in schwefelsaures Antimonoxyd verwandelt.

Das Atom des Antimons wiegt 806,452, und wird mit Sb bezeichnet (nach dem älteren Namen Stibium). Es geht zu Doppelatomen in Verbindungen ein; Sb wiegt 1612,904.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff. Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es in's Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt fort unter Ausstofsung eines weifsen Rauches, der sich auf den kälteren, ihn umgebenden Körpern condensirt, und öfters in weifsen, glänzenden Krystallen anschiefst, die früher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Lässt man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so oxydirt es sich allmälig auf Kosten des Wassers, wiewohl umgekehrt das Oxyd durch Wasserstoffgas reducirt wird. Aber dieses Verhalten findet bei mehreren Metallen statt. Wenn das Wassergas vorwaltet und das Wasserstoffgas wegführt, so oxydirt sich das Metall, und wenn das Wasserstoffgas vorwaltet und das Wassergas wegführt, so reducirt es sich. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf der Kohle vor dem Löthrohr, bis das geschmolzene Metall in's Kochen gerathen ist, und lässt es dann auf die Erde fallen, so entsteht aus der strahlenförmig zerspringenden

Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft hat übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit Wismuth und besonders mit Zinn, gemein. Lässt man die völlig weifsglühende Kugel auf der Kohle liegen, so fährt sie von selbst fort zu verbrennen, und um sie herum bildet sich auf der Kohle ein Netzwerk von blättrigen Krystallnadeln, innerhalb welchem man die Kugel brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat dieselbe Oxydationsreihe, wie das Arsenik. Es hat ein Suboxyd, ein Oxyd, welches zugleich antimonige Säure ist, und eine Säure, so wie zwischen den beiden letzten eine scheinbare Oxydationsstufe, welche, ähnlich der rothen Salpetersäure, aus 1 Atom Antimonoxyd oder antimoniger Säure und 1 Atom Antimonsäure besteht. Die Oxydationsstufen des Antimons sind Gegenstand vieler Versuche und getheilter Ansichten gewesen. Berthollet fand in ihnen eine Stütze für seine Meinung, dass sich die Körper zwischen einem Minimum und einem Maximum nach allen Verhältnissen vereinigen könnten. Aber Proust legte dar, dass das Antimon nur zwei Oxyde hat, ein schmelzbares und ein unschmelzbares, und dass das, was Berthollet als Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen angesehen hatte, nur mechanische Gemenge von diesen beiden Oxyden gewesen waren. Bei einer Untersuchung, welche ich 1812 hierüber anstellte, fand ich, dass das Antimon noch ein höheres Oxyd hat, als vorher bekannt war, und dass dieses eine Säure, die Antimonsäure ist. Da das nicht schmelzbare Oxyd zwischen der Säure und dem schmelzbaren Oxyd liegt, und da ich fand, dass es sich mit Salzbasen vereinigt, so glaubte ich, dass demselben der Name antimonige Säure gegeben werden könne, welchen es nachher behalten hat, bis Mitscherlich 1840 zeigte, dass es sich bei seiner Vereinigung sowohl mit Alkalien als auch mit Tartrylsäure in Antimonsäure und in Antimonoxyd theilt, gleichwie dies mit der rothen Salpetersäure, $\dddot{\bar{N}} + \ddot{\ddot{\bar{N}}}$, durch Wasser oder Alkalien der Fall ist. Daraus folgte dann, dass es, gleichwie diese, kein selbstständiger Oxydationsgrad ist, sondern eine bestimmte chemische Verbindung zwischen der Säure und dem Oxyd. Es muss also seinen Namen antimonige Säure gegen den von antimonsaurem Antimonoxyd vertauschen, und dies mit um so mehr Grund, als das Antimon-

oxyd, wenn es die Rolle einer Säure spielt, antimonige Säure genannt werden muss, weil sich seine Zusammensetzung zu der der Antimonsäure verhält, wie die der salpetrigen, der phosphorigen, und der arsenigen Säure zu der Zusammensetzung der von diesen Grundstoffen gebildeten Säuren.

1. *Antimonsuboxyd* ist ein dunkelgrauer oder schwarzer Körper, analog dem Arseniksuboxyd. Es wird erhalten, wenn man, bei der Entladung der elektrischen Säule durch eine Auflösung von schwefelsaurem Natron oder Zinkoxyd in Wasser, Antimon als positiven Leiter in der Flüssigkeit anwendet. Es wird gebildet, wenn der Strom nicht gar zu stark ist, und es fällt von dem Metall in dunkelgrauen Flocken ab. Bis jetzt kennt man keine andere Methode zu seiner Hervorbringung. Beim Uebergiefsen mit starker Salzsäure verwandelt es sich in Antimonchlorid, welches sich auflöst, und in reducirtes Antimon, welches ungelöst bleibt.

2. *Antimonoxyd, antimonige Säure* hat den einen Namen als Basis und den andern als Säure. Es bildet sich auf mehrfache Weise: 1. Wenn man feines Pulver von Antimon in der Wärme mit salzsäurefreier Salpetersäure von 1,22 bis 1,3 specifischem Gewicht behandelt. Das Antimon zersetzt die Säure mit Entwickelung von Stickoxydgas, und das gebildete Oxyd löst sich nicht in der Säure auf, sondern bleibt ungelöst zurück, gewöhnlich in Gestalt eines äufserst feinen, krystallinischen Mehls, welches das Metall so umhüllt, dass es nicht sehr leicht ist, die ganze Quantität davon in Oxyd zu verwandeln, auch wenn die Masse stark und häufig umgeschüttelt wird. Das gebildete Oxyd ist weifs; hat es einen Stich in's Graue, so rührt dies von noch nicht oxydirtem Metallpulver her, welches durch die Oxydhülle, die es umgiebt, durchscheint.

2. Wenn Pulver von metallischem Antimon oder selbst von Schwefelantimon mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, bis sich das Ganze in schwefelsaures Antimonoxyd verwandelt hat. Diese Operation wird im Grofsen in Kesseln von Gusseisen ausgeführt. Wenn nach fortgesetztem Umrühren aus der dicken weifsen Masse keine schweflige Säure mehr entwickelt wird, so lässt man sie erkalten und setzt Wasser hinzu, in welchem sich nicht allein die im Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure auflöst, sondern dasselbe zersetzt auch das

schwefelsaure Salz und scheidet daraus das Oxyd ab, welches dann gut ausgewaschen und getrocknet wird.

3. Wenn man in eine Lösung von kohlensaurem Alkali eine Lösung von Antimonchlorid in verdünnter Salzsäure tropft, mit der Vorsicht, dass das Alkali nicht völlig gesättigt wird, so fällt Antimonoxyd nieder, welches mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird. Mit bloſsem Wasser wird ein durch Chlorid verunreinigtes Oxyd niedergeschlagen.

4. Wenn man einen Strom von Luft in einem passenden Apparate über im glühenden Fluss erhaltenes Antimon leitet, so oxydirt sich das Metall zu Oxyd, welches sich verflüchtigt und in den kälteren Theilen des Apparats anschieſst.

5. Wenn man Schwefelantimon in offener Luft röstet. Man reibt Schwefelantimon zu einem feinen Pulver und erhitzt dasselbe auf einem offenen und flachen Gefäſse von gebranntem Thon, anfänglich sehr gelinde, so dass das Pulver nicht zusammenbacken oder schmelzen kann, in welchem Fall die Masse abkühlen gelassen und wieder zu Pulver gerieben werden muss. Während des Röstens wird es fleiſsig umgerührt. Der Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure und das Antimon zu Oxyd, welches sich allmälig in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt. Sobald die Farbe des Pulvers anfängt grau zu werden, so verträgt es eine stärkere Hitze, und es kann am Ende bis zum Glühen erhitzt werden, um die letzten Spuren von Schwefel daraus zu entfernen. Die völlig geröstete, grauweiſse Masse ist nun antimonsaures Antimonoxyd. Man reibt sie zu einem feinen Pulver, mengt dieses genau mit $\frac{1}{20}$, höchstens $\frac{1}{16}$, von seinem Gewicht Schwefelantimons und schmilzt das Gemenge in einem Tiegel. Sowohl das Antimon als auch der Schwefel des zugesetzten Schwefelantimons oxydiren sich auf Kosten der Antimonsäure, die dadurch zu Oxyd reducirt wird, wobei das Ganze schmilzt. Die geschmolzene Masse wird auf ein kaltes Blech ausgegossen und erkalten gelassen. Sie ist nun grauweiſs und im Bruch sehr krystallinisch. Dieses Oxyd ist jedoch sehr unrein, und es enthält die Oxyde von allen den Metallen, welche in dem Schwefelantimon enthalten waren. Es kann gereinigt werden, wenn man es in Salzsäure, so wie diese im Handel vorkommt, bis zur Sättigung auflöst, und die klare Lösung durch Eintropfen in eine gröſsere Quantität Wassers niederschlägt, wobei das Antimonoxyd, verunrei-

nigt durch ein wenig Antimonchlorid, niederfällt, und die fremden Metalle in der Säure aufgelöst zurückbleiben. Aber dieses gefällte Oxyd ist nicht arsenikfrei, und wird es auch nicht weder durch Kochen noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Im letztern Falle vereinigt es sich mit Kali, welches sich nicht durch Wasser völlig wieder auswaschen lässt, aber durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden kann. Wird Kali angewandt, so kann der Alkaligehalt nach Brandes bis zu $6\frac{1}{3}$ Procent steigen.

Das Antimonoxyd hat folgende Eigenschaften: So wie es durch Salpetersäure erhalten wird, ist es ein weifses Pulver, welches kein Wasser enthält. Das aus dem schwefelsauren Salz und aus Chlorantimon erhaltene ist weifs und flockig; es ist Antimonoxydhydrat. Das Antimonoxyd hat grofse Neigung zu krystallisiren, sowohl auf nassem als auch auf trockenem Wege. Es ist isomorph mit der arsenigen Säure und gleich dieser dimorph. Bei der Sublimation schiefst es in weifsen, glänzenden, prismatischen Krystallen an, aber an und zwischen denselben findet man kleine regelmäfsige Octaëder, die ebenfalls Antimonoxyd sind. Im Mineralreiche kommt es, wiewohl selten, in der prismatischen Form krystallisirt vor. Diese Krystalle haben 5,6 specifisches Gewicht. Wird fein vertheiltes Antimonoxyd an einem Punkt gelinde erhitzt, so entzündet es sich in der Luft, ehe es schmilzt, und verglimmt wie Zunder zu antimonsaurem Antimonoxyd. Wird es in einem Gefäfse erhitzt, worin kein Luftwechsel stattfinden kann, so wird es zuerst gelb, was jedoch beim Erkalten wieder verschwindet, und darauf schmilzt es zu einem gelben Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die erstarrte Masse ist perlgrau und perlmutterglänzend. In noch höherer Temperatur sublimirt es sich ohne Rückstand. Die sublimirten Krystalle sind ohne alle Farbe. Wird es während der Sublimation von der Luft berührt, so hinterlässt es einen weifsen Rückstand von antimonsaurem Antimonoxyd, der weder schmilzt noch flüchtig ist. Beim Sieden mit Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst. Die Lösung trübt sich nicht beim Erkalten, aber sie wird roth, wenn man Schwefelwasserstoff hineinleitet, worauf sie ein wenig Schwefelantimon absetzt.

Das Antimonoxyd vereinigt sich mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, aber die Säuren müssen dazu concentrirt sein.

Diese Salze werden durch Wasser zersetzt, welches daraus die Säure mit sehr wenig Antimonoxyd auszieht, und Oxydhydrat ungelöst zurücklässt. Die Tartrylsäure löst es auf, ohne dass es durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen wird. Dasselbe geschieht auch mit Acetylsäure. Setzt man Salzsäure zu diesen mit Wasser verdünnten Lösungen, so kann das Antimon daraus in metallischer Form auf Zink oder am besten auf Eisen niedergeschlagen werden.

Als antimonige Säure betrachtet hat es die Eigenschaft, durch Wasser eben so leicht von den Basen geschieden zu werden, mit welchen es verbunden ist, wenn diese löslich sind. Es treibt auf nassem Wege nicht die Kohlensäure aus, wenn man es mit kohlensaurem Alkali kocht; wird es aber damit geschmolzen, so vereinigt es sich mit dem Alkali und treibt die Kohlensäure aus. Schmilzt man gleiche Atomgewichte kohlensaures Kali und antimonige Säure zusammen, so bildet sich neutrales antimonigsaures Kali. Wird dieses geschmolzene Salz dann zu Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, so löst sich in diesem kaustisches Kali, mit Zurücklassung eines Hydrats von alkalihaltiger antimoniger Säure. Kocht man das Hydrat mit einer stärkeren Lösung von Kalihydrat, so löst sich ein guter Theil davon in dem Alkali auf; lässt man aber dann die Lösung in einem bedeckten Gefäfse langsam erkalten, so schiefst daraus das Aufgelöste in kleinen regelmäfsigen Octaëdern wieder an, die um so gröfser werden, je langsamer die Abkühlung stattfindet. Geschieht sie rasch, so fällt die antimonige Säure in Gestalt eines feinen Mehls nieder.

Mitscherlich hat hinsichtlich der Dimorphie des Antimonoxyds bemerkt, dass wenn man eine Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron mit der Vorsicht eintropft, dass nicht das Alkali völlig dadurch gesättigt wird, und man dann den Niederschlag unter einem zusammengesetzten Mikroskop betrachtet, derselbe sich als aus lauter prismatischen Krystallen bestehend darstellt. Man könnte dadurch zu der Vermuthung geführt werden, dass das Antimonoxyd die octaëdrische Form annimmt, wenn es von Basen abgeschieden wird, und die prismatische, wenn man es von Säuren abscheidet. Aber wenn eine Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure bis zum Sieden erhitzt und dann mit vielem siedenden Wasser vermischt wird, so lange sich

der Niederschlag wieder auflöst, so schiefst daraus beim langsamen Erkalten das Antimonoxyd in octaëdrischen Krystallen an, die gröfser sind, als sie auf irgend eine andere Weise erhalten werden können.

Das Antimonoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimon	84,32 . .	2
Sauerstoff . . .	15,68 . .	3

Atomgewicht 1912,903 = Sb^3 oder $\dddot{S}b$. Seine Sättigungscapacität ist = 5,227 oder $1/3$ von seinem Sauerstoffgehalt.

3. *Antimonsäure.* Um sie darzustellen, löst man Antimon in Königswasser auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, setzt alsdann concentrirte Salpetersäure zu und erhitzt die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blassgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Von kaustischem Alkali wird sie durch Kochen aufgelöst. Säuren schlagen aus der Verbindung ein weifses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet, und ohne Wärme, sowohl von der Chlorwasserstoffsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, mit wenigem Wasser verdünnt, schlägt sich gleich oder nach einer Weile nieder; wird sie aber auf einmal mit vielem Wasser vermischt, so erhält sie sich, nach L. Gmelin, klar. Man erhält die wasserhaltige Säure auch, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn Antimon mit seinem 4fachen Gewicht Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 Procent ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in eine blasse, aber rein citrongelbe, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauer stoffgas und wird in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt.

Die Antimonsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimon . . .	76,34 . .	2
Sauerstoff . .	23,66 . .	5

Atomgewicht 2112,903 = SbO^5 oder $\ddot{\ddot{S}}b$. Ihre Sättigungscapacität ist = 4,732 oder $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Die wasserhaltige Säure ist = $\dot{H}\ddot{\ddot{S}}b$.

Die wasserhaltige und die gelbe wasserfreie Säure befinden sich in zweierlei isomerischen Zuständen, die man auch in ihren Salzen, besonders mit Metalloxyden, wieder findet. Die antimonsauren Alkalien werden durch Glühen unlöslich in Wasser, und sie können dann mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne sich aufzulösen. Aber durch langes Kochen mit Wasser lösen sie sich vollkommen darin auf, sie gehen dadurch in einen andern isomerischen Zustand über, und können dann in syrupdicker Lösung erhalten werden, ohne dass sie sich daraus absetzen. In diesem Zustande bringt ihre Lösung, wenn man sie mit Metallsalzen vermischt, unlösliche Verbindungen hervor, die sich in derselben isomerischen Modification befinden, wie das alkalische Salz. Durch eine stärkere Säure lässt sich die Antimonsäure leicht daraus abscheiden, und sie befindet sich dann in derselben Modification, wie in dem Hydrat. Werden dagegen diese antimonsauren Metallsalze wohl ausgewaschen, getrocknet und dann gelinde erhitzt, so dass das chemisch gebundene Wasser daraus weggeht, so behalten sie noch ihre Farbe und sie befinden sich noch in derselben Modification. Erhitzt man sie aber dann stärker, so gehen sie unter einem lebhaften Feuer-Phänomen, welches sie momentan durchfährt, in eine andere Modification über, wobei die gefärbten ihre Farbe verlieren und fast weiſs werden; und hierauf lassen sie sich selbst durch die stärksten Säuren weder auflösen noch zersetzen. Sie verhalten sich dann zu ihrem ersten Zustande, wie z. B. der Feldspath (das natürliche kieselsaure Thonerde-Kali) zu derselben, aber auf nassem Wege hervorgebrachten Verbindung. Der erstere wird nicht von Säuren angegriffen und die letztere wird dadurch leicht zersetzt und aufgelöst. Wahrscheinlich hängt die Dimorphie der antimonigen Säure auf ähnliche Weise von verschiedenen isomerischen Modificationen ab.

Antimonsaures Antimonoxyd (unrichtig antimonige Säure genannt) entsteht, wenn Antimonoxyd in der Luft verglimmt, oder wenn man Schwefelantimon so lange röstet, als es noch Sauerstoff aufnimmt, so wie auch, wenn Antimonsäure geglüht wird. Am leichtesten wird es aber immer dadurch erhalten, dass man zu Pulver geriebenes Antimon mit Salpetersäure oxydirt, dann den Ueberschuss an Salpetersäure in der Wärme davon abdunstet und den trockenen Rückstand glüht. 100 Theile Antimon liefern auf diese Weise 124,8 Theile antimonsaures Antimonoxyd. Es ist weifs, pulverförmig und verträgt Weifsglühhitze ohne zu schmelzen und ohne sich zu verflüchtigen. Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Sauerstoffsäuren. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf Kohle mit oder ohne kohlensaures Natron giebt es keine Antimonkugel, weil die zu seiner Reduction erforderliche Temperatur so hoch ist, dass sich das Antimon verflüchtigt. Aber mit schwarzem Fluss in einem Tiegel giebt es bei gutem Feuer reducirtes, aber kaliumhaltiges Antimon. Mit Pulver von Antimon gemengt und in einem verschlossenen Gefäfse bis zum Glühen erhitzt, schmilzt es und verwandelt sich in Antimonoxyd, indem es noch $\frac{1}{3}$ so viel Antimon aufnimmt, als es schon enthält, und aus 1 Atomgewicht antimonsaurem Antimonoxyd entstehen 3 Atomgewichte Antimonoxyd. Durch Vermischen mit $12\frac{1}{5}$ Procent Schwefelantimon und Erhitzen des Gemenges bis zum Schmelzen giebt es ebenfalls Antimonoxyd. Wird mehr Schwefelantimon zugesetzt, so schmilzt dies mit dem Oxyd zusammen.

Durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wird es nicht aufgelöst; die Säure zieht nur eine geringe Portion Oxyd aus. Von concentrirter Salzsäure wird es schwierig aufgelöst und durch einen sehr geringen Zusatz von Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Wird die Lösung auf ein Mal mit einer grofsen Quantität von Wasser verdünnt, so schlägt sich das Oxyd daraus nieder, aber die Antimonsäure bleibt gröfstentheils in der Lösung zurück. Durch Vermischung mit saurem tartrylsauren Kali und Kochen des Gemenges mit Wasser löst es sich auf. Aus der Lösung schiefst dann zuerst tartrylsaures Antimonoxyd-Kali in Krystallen an, und die Mutterlauge trocknet darauf zu einer Verbindung von Tartrylsäure, Antimonsäure und Kali ein, die eine gummiähnliche Masse bildet. Durch Zusammenschmelzen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts kohlensauren Na-

trons treibt es aus diesem die Kohlensäure aus. Wird das dabei zurückbleibende Salz zu Pulver gerieben und dieses mit Wasser gekocht, so löst es sich theilweise darin auf. Die Auflösung enthält antimonsaures Natron mit Ueberschuss an Natron, und setzt während des Erkaltens Antimonoxyd in mikroskopischen Krystallen ab. Das Ungelöste ist natronhaltiges Antimonoxyd. Diese Versuche legen hinreichend dar, dass es eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsäure ist. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.		
Antimon	80,13	1	2	4
Sauerstoff	19,87	2	4	8

Die erste der hier angeführten relativen Atomenzahlen ist eine sehr einfache Zusammensetzung, die man auch bei mehreren anderen Metalloxyden, z. B bei der tellurigen Säure, dem Zinnoxyd, Mangansuperoxyd u. s. w. findet. Aber da sich dieses Oxyd nicht mit anderen Oxyden vereinigt, sondern sich dabei in ein höheres und in ein niedrigeres theilt, so ist es klar, dass es weder aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff, noch aus 2 Atomen Radical und 4 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt sein kann, sondern dass es, in Uebereinstimmung mit der rothen Salpetersäure, aus Antimonsäure und Antimonoxyd zusammengesetzt sein muss, so dass es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimonoxyd	47,516	1
Antimonsäure	52,484	1

Atomgewicht 4025,8 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Sb} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$.

Antimonwasserstoff. Das Antimon vereinigt sich mit Wasserstoff und es scheint, gleich dem Phosphor und dem Arsenik, eine feste und eine gasförmige Verbindung damit hervorbringen zu können.

Nach Ruhland wird die *starre Verbindung* erhalten, wenn man mittelst Antimons, als negativen Leiters, eine elektrische Säule durch ein Gemenge von Wasser mit wenig Schwefelsäure entladet. Ein Theil des Wasserstoffs, welcher dadurch entwickelt wird, vereinigt sich mit dem Antimon und die Verbindung fällt in Gestalt von braunen Flocken davon ab. Diese sind jedoch noch nicht genauer studirt worden.

Antimonwasserstoffgas wurde zuerst von Lewis Thompson 1837 dargestellt; es wurde aber auch fast gleichzeitig von mehreren anderen Chemikern wahrgenommen, nämlich von Pfaff, F. Simon und von Laugier, die sich mit der Prüfung der Marsh'schen Methode, Arsenik durch Hervorbringung von Arsenikwasserstoffgas zu entdecken, beschäftigten. Sie alle fanden, dass wenn man Zink in eine Auflösung von tartrylsaurem Antimonoxyd-Kali in verdünnter Schwefelsäure legt, sich ein Wasserstoffgas entwickelt, welches, wie das Arsenikwasserstoffgas, mit einer weifsen Flamme brennt, die schwarze Flecken auf dagegen gehaltenes glasirtes Porzellan absetzt, und dass diese schwarze Haut nicht Arsenik, sondern Antimon ist.

Dieses Gas ist bis jetzt nur unvollständig untersucht, sowohl was seine Eigenschaften als auch was die zuverlässige Bereitungsmethode desselben betrifft. Nach der angeführten Methode wird es mit einer grofsen Quantität Wasserstoffgas gemengt erhalten. Es hat sich gezeigt, dass die Vereinigung des Antimons mit Wasserstoff von Nebenumständen abhängt, und dass gewisse Umstände dieselbe ganz verhindern. So z. B. erhält man durch Uebergiefsen des Antimonkaliums mit Wasser, auf dessen Kosten sich das Kalium oxydirt, nur reines Wasserstoffgas, während das Antimon abgeschieden wird.

Nach Lassaigne giebt Zink nach dem Zusammenschmelzen mit $^2/_3$ seines Gewichts Antimon ein Wasserstoffgas, welches 2 Procent Antimonwasserstoffgas enthält. Schmilzt man Zink und Antimon zu gleichen Theilen zusammen, so lösen sie sich unbedeutend auf, und die Auflösung hört auch bald auf. Nach Capitaine wird die gröfste Menge von Antimonwasserstoffgas mit dem Wasserstoffgase gemengt aus einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 2 Theilen Zink und 1 Theil Antimon erhalten, aber er hat nicht angegeben, in welchem Verhältnisse die Gase gemengt sind. Ein ungemengtes Antimonwasserstoffgas ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Das mit Wasserstoffgas gemengte Antimonwasserstoffgas hat nach Thompson einen knoblauchartigen Geruch. Nach Pfaff hat es dagegen keinen eigenthümlichen Geruch. Thompson's Gas hat wahrscheinlich eine Spur von Arsenikwasserstoffgas enthalten. Es brennt mit einer intensiv weifsen Flamme, und wird das Gas durch ein glühendes Rohr geleitet, so schei-

det sich Antimon daraus ab, welches auf der Innenseite des Glases an der erhitzten Stelle einen metallischen Spiegel bildet. Es wird nicht von Wasser absorbirt; befindet es sich aber lange Zeit damit in Berührung, so zersetzt sich allmälig das Gas, das Wasser wird braun und nachher schlägt sich darin ein schwarzer Körper nieder, von dem es unbekannt ist, ob er starrer Antimonwasserstoff oder nur reines Antimon ist. Beim Vermischen mit Schwefelwasserstoff zeigt sich keine Veränderung. Selbst Chlorgas soll im Dunkeln nicht darauf wirken. Durch Metallsalze wird es sehr rasch zersetzt, indem Niederschläge entstehen, die aus Antimon und dem Metall des Salzes zusammengesetzt sind. Lassaigne hat angegeben, dass es in einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag hervorbringt, welcher aus 1 Aequivalent Antimon, verbunden mit 3 Atomen Silber, besteht, woraus er schliefst, dass das Antimonwasserstoffgas aus 1 Aequivalent Antimon und 3 Aequivalenten Wasserstoff zusammengesetzt sei, gleich dem Phosphorwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas, oder aus 97,734 Procent Antimon und 2,266 Procent Wasserstoff $= SbH^3$. Diese Vermuthung hat die Analogie für sich; aber H. Rose fand, dass das Antimonwasserstoffgas aus einer Lösung von Quecksilberchlorid eine Verbindung niederschlägt, deren Zusammensetzung verschieden ist von der, welche durch Arsenikwasserstoffgas daraus erhalten wird, woraus H. Rose die Vermuthung entnimmt, dass es nicht dieselbe Zusammensetzung wie dieses habe. F. Simon fand, dass es nicht von einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali oder von concentrirter Salpetersäure absorbirt oder verändert wird. Dagegen fand Meissner, dass es von einer Auflösung des kaustischen Kali's in Alkohol absorbirt wird, so wie auch von einem Gemenge von kaustischem Kali und Alkohol, und dass es dadurch von Arsenikwasserstoffgas unterschieden werden kann, indem dieses nicht von diesen Lösungen absorbirt wird. Die Auflösung des Antimonwasserstoffgases in alkalihaltigem Alkohol wird allmälig braun und setzt Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers ab.

Unsere Kenntnisse von diesem Gase sind also noch unvollständig und unsicher.

Schwefelantimon. Das Antimon vereinigt sich mit Schwefel in denselben Verhältnissen, wie mit Sauerstoff. Man erhält

diese Verbindungen auf nassem Wege, wenn die Sauerstoffverbindungen in concentrirter Salzsäure, oder am besten durch Kochen in saurem tartrylsauren Kali aufgelöst und die Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Auf trockenem Wege kann dagegen nur die dem Oxyd proportionale Schwefelverbindung hervorgebracht werden.

Wird zu Pulver geriebenes Antimon mit Schwefel gemengt und das Gemenge erhitzt, so vereinigen sie sich unter Feuererscheinung, wobei die entstandene Verbindung schmilzt. War Schwefel im Ueberschuss vorhanden, so verflüchtigt sich dieser Ueberschuss; war aber Antimon im Ueberschuss vorhanden, so sammelt sich dieser Ueberschuss geschmolzen unter der Schwefelverbindung an.

Faraday gab in Folge elektrochemischer Versuche an, dass Antimon und Schwefel in einem Verhältnisse vereinigt werden könnten, welches weniger Schwefel enthält, als das dem Oxyd proportionale Schwefelantimon. Diese Verbindung sollte $= SbS^2$ sein, die sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zu einem Chlorür $= Sb€l^2$ auflösen sollte, aus dem durch Wasser oder Alkali ein Oxyd $= \ddot{S}b$ erhalten werden müsste. Die Existenz von Verbindungen in diesem Verhältnisse hat zwar durch die Zusammensetzung des Stickoxyds eine Anlogie für sich, aber Faraday's Angabe hat sich jedoch nicht bestätigt.

Wenn man 2 Atomgewichte von dem, dem Oxyd proportional zusammengesetzten Schwefelantimon sehr genau mit 1 Aequivalentgewichte metallischen Antimons mengt, und das Gemenge in einem verschlossenen Gefäfse bis zum glühenden Fluss erhitzt, so sollte gerade die Verbindung SbS^2 entstehen; aber nach dem Erkalten findet man den gröfsten Theil vom Antimon als Regulus unter dem Schwefelantimon angesammelt. Das Schwefelantimon hat eine Portion metallischen Antimons, und das Antimon eine Portion Schwefelantimons aufgelöst. Das Schwefelantimon löst im glühenden Fluss weit mehr Antimon auf, als es in niedrigerer Temperatur behalten kann, und geschieht dann die Abkühlung langsam, so schiefst daraus das Antimon in Krystallen an, die beim Zerbrechen der Masse mit blofsen Augen zu erkennen sind. Werden diese Stücke dann in siedender Salzsäure aufgelöst, was unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas geschieht, so scheiden sich die Kry-

stalle ganz ab und bilden federähnlich zusammengewachsene Prismen. Das glühende Schwefelantimon löst auf diese Weise $13\frac{1}{2}$ Procent Antimon auf. Dieses Phänomen der Auflösung des Radicals in seiner niedrigsten Schwefelungsstufe und der Auskrystallisirung aus derselben hat sein Seitenstück in der Auflösung des Phosphors im Phosphorsulfuret und der Auskrystallisirung aus demselben, u. s. w. Sowohl die Proportion des aufgelösten Metalls als auch die Auskrystallisirung aus demselben beim Erkalten beweisen, dass hier eine Auflösung und keine chemische Vereinigung stattgefunden hat. Der unter dem Schwefelantimon angesammelte Regulus entwickelt, wenn man ihn pulverförmig mit Salzsäure kocht, ein wenig Schwefelwasserstoffgas aus dem Schwefelantimon, welches aufgelöst wurde, und es bleibt dann ein schwefelfreies Metall ungelöst zurück.

1. *Antimonsulfuret, antimoniges Sulfid* hat diese beiden Namen, je nachdem es in Schwefelsalzen die Rolle einer Schwefelbasis oder eines Sulfids spielt. Man hat es bisher Unterantimoniges Sulfid genannt; aber da die Verbindung, welche Antimoniges Sulfid genannt wurde, nicht zu existiren scheint, und die Abänderung der Benennung die Nomenclatur mit der für die Verbindungen des Arseniks consequent macht, so ist die Namenveränderung hinreichend gerechtfertigt.

Das Antimonsulfuret kommt im Mineralreiche vor und wird von den Mineralogen Grau-Spiesglanzerz und von den Pharmacologen Antimonium crudum genannt, welches letztere nichts anderes ist, als das natürlich vorkommende Schwefelantimon, nachdem es von der dasselbe begleitenden Gebirgsart befreit worden ist. Man legt zu diesem Behufe das Antimonerz in einen gröfseren Tiegel, der Löcher im Boden hat, und stellt ihn über einen kleineren Tiegel, der in die Erde eingegraben und durch dieselbe kalt erhalten wird. Dann legt man Feuer um den gröfseren Tiegel, wodurch das leichtschmelzbare Schwefelantimon schmilzt und durch die Löcher im Boden fliefst, während die Gebirgsart in diesem Tiegel zurückbleibt. Es sammelt sich dann in dem unteren Tiegel an, aus dem es nach dem Erkalten herausgenommen, und in Gestalt von dunkelgrauen, auf den Bruchflächen strahlig krystallisirten Stücken in den Handel gegeben wird. Es ist immer mehr oder weniger verunreinigt durch Bleisulfantimonit und Schwefelei-

sen, zuweilen auch durch andere Schwefelmetalle, so wie durch arseniges Sulfid.

Künstlich wird das Antimonsulfuret, aufser durch die bereits erwähnte directe Zusammschmelzung von Antimon und Schwefel, dadurch hervorgebracht, dass man 10 Theile antimonsaures Antimonoxyd mit 8 Theilen Schwefel, oder 10 Thle. Antimonoxyd mit 7 Theilen Schwefel genau mengt und das Gemenge in einem Destillationsgefäfse anfangs gelinde, so lange sich noch schweflige Säure daraus entwickelt, und dann stärker bis zum Schmelzen erhitzt.

Das auf trockenem Wege bereitete Antimonsulfuret ist stahlgrau, metallisch glänzend, und im Bruch krystallisirt. Das natürliche ist oft sehr regelmäfsig angeschossen in langen, metallisch glänzenden Prismen, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie haben doppelte Durchgänge und 4,6 specifisches Gewicht. Das Antimonsulfuret schmilzt unter der Glühhitze. Das natürliche ist gewöhnlich leichter schmelzbar als das reine, weil das Blei-Sulfantimonit, welches darin enthalten ist, die Schmelzbarkeit vermehrt. Durch strenges Glühen in einem Strom von Stickgas oder Kohlensäuregas kann es destillirt werden, was aber nur schwierig geschieht. In einem Strom von Wasserstoffgas wird es reducirt, was insbesondere leicht geschieht, wenn es mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist. Beim Zerreiben in einem Mörser backt das Pulver leicht zusammen und nimmt Metallglanz an; wird es aber mit Wasser zerrieben, so giebt es ein rothbraunes Pulver, welches um so heller wird, je feiner man es zerreibt. Das Pulver von Antimonium crudum bleibt schwarz, was von den darin enthaltenen fremden Schwefelmetallen herrührt. Das Antimonsulfuret löst sich in siedender Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoffsulfid auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es im Sieden unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas in schwefelsaures Antimonoxyd verwandelt. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, wobei das Oxyd ungelöst bleibt, aber gemengt mit abgeschiedenem Schwefel. Sein Verhalten zu Alkalien soll weiter unten angeführt werden.

Wird Antimonoxyd in Tartrylsäure oder in zweifach-tartrylsaurem Kali aufgelöst, oder Antimonchlorid mit so viel Salzsäure verdünnt, dass es ohne Fällung mit wenig Wasser verdünnt werden kann, und Schwefelwasserstoff bis zur Sätti-

gung der Flüssigkeit eingeleitet, so bildet sich Antimonsulfuret, welches sich mit einer schön rothen Farbe niederschlägt und welches diese Farbe auch nach dem Waschen und Trocknen behält. Erhitzt man dasselbe nachher in einem Destillationsgefäfse, so giebt es Wasser und wird schwarzgrau; aber ob dieses Wasser chemisch damit verbunden war, ist noch nicht durch beweisende Versuche dargelegt.

Das Antimonsulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimon	72,77	2
Schwefel	27,23	3

Atomgewicht 2216,398 = SbS^3 oder $\overset{'''}{\text{Sb}}$. Als antimoniges Sulfid ist seine Sättigungscapacität = 9,76 oder $\frac{1}{3}$ von seinem Schwefelgehalt. Es giebt eine Menge im Mineralreiche vorkommender, neutraler und basischer Schwefelsalze, worin die Sulfurete von Blei, Silber, Kupfer und Eisen die gewöhnlichsten Basen sind. Es besitzt dieselbe Eigenschaft, wie die antimonige Säure, dass seine Verbindung mit alkalischen Schwefelbasen wohl in wasserfreier Form Bestand haben, aber dass sie durch Wasser auf die Weise zersetzt werden, dass sich das Schwefelalkali mit einer geringeren Portion von antimonigem Sulfid auflöst, während der gröfste Theil von dem letzteren in Gestalt einer rothbraunen flockigen Masse abgeschieden wird. Es ahmt die antimonige Säure auch darin nach, dass, wenn man das Alkali-Sulfantimonit mit Wasser kocht, sich viel mehr von dem Sulfid mit der Schwefelbase auflöst, dass sich aber der Ueberschuss nachher beim Erkalten in rothbraunen Flocken wieder abscheidet. Es ist ein grofser Ueberschuss von Schwefelalkali oder vom Hydrat des Alkali's erforderlich, um das Sulfid in der erkaltenden Lösung zurück zu erhalten. Kocht man antimoniges Sulfid mit Kalium-Sulfhydrat, so wird das Wasserstoffsulfid daraus gasförmig ausgetrieben, aber beim Erkalten schlägt sich wieder ein grofser Theil vom Sulfid in braunen Flocken nieder. Das in allen diesen Fällen ausgefällte Sulfid hält immer eine geringe Quantität von der Schwefelbase in Verbindung zurück, welche sich nicht durch Waschen mit Wasser vollkommen davon abscheiden lässt.

Das antimonige Sulfid lässt sich mit Sulfantimoniten nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Mengt man z. B. koh-

lensaures Natron mit seiner mehrfachen Gewichtsmenge antimonigen Sulfids und erhitzt das Gemenge bis zum Schmelzen, so entsteht unter Entweichen der Kohlensäure ein Gemenge von Natrium-Sulfantimonit und antimonigsaurem Natron, welches mit dem Ueberschuss an antimonigem Sulfid zusammenschmilzt, und man erhält eine stahlgraue, metallisch glänzende Masse, im Ansehen ganz ähnlich dem Antimonsulfuret. Wird diese zu Pulver gerieben und mit Wasser behandelt, so zieht dieses daraus nichts aus, wenn der Ueberschuss an antimonigem Sulfid hinreichend grofs war.

Zwischen dem Antimonsulfuret, welches durch Schwefelwasserstoff aus der Auflösung von Antimonoxydsalzen niedergeschlagen wird, und dem Niederschlage, welcher sich aus einer im Sieden bereiteten Auflösung von Alkali-Sulfantimonit während des Erkaltens absetzt, findet ein sehr grofser Unterschied im Aussehen statt, wiewohl sie dieselbe Schwefelungsstufe enthalten. Das erstere fällt aus einem sauren und der letztere aus einem alkalischen Lösungsmittel nieder.

Giefst man auf das erstere eine verdünnte Lösung von einem Schwefelalkali und schüttelt es damit, so nimmt es sogleich die Farbe und das Aussehen des letzteren an; aber es verändert sich nachher nicht, wenn man es nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure behandelt. Sind diese Verschiedenheiten die Folge von ungleichen isomerischen Modificationen, von denen die eine durch den Einfluss von basischen Oxyden hervorgebracht wird, und die andere dem Antimonsulfuret ursprünglich angehört? Sind also Antimonsulfuret (die Schwefelbase) und antimoniges Sulfid (das elektronegative Schwefelmetall) zwei ungleiche isomerische Modificationen? Diese in theoretischer Hinsicht wichtige Frage kann nicht bestimmt bejahend beantwortet werden, weil das antimonige Sulfid immer eine geringe Quantität Schwefelbasis enthält, von der es durch Waschen nicht befreit werden kann, und von der also die Verschiedenheit zwischen ihnen, wie man vermuthet, herrühren kann.

Wird Antimonsulfuret sehr genau mit einem gleichen Atomgewichte kohlensauren Kali's oder Natrons gemengt und das Gemenge in sehr gelinder Hitze geschmolzen, so oxydirt sich 1 Aequivalent Antimon auf Kosten von 3 Atomen Kali zu antimoniger Säure, die sich mit 1 Atom Kali zu 1 Atom antimo-

nigsaurem Kali vereinigt. Die 3 Atome Kalium, welche ihren Sauerstoff abgegeben haben, vereinigen sich statt dessen mit dem Schwefel des Antimons zu 3 Atomen Schwefelkalium, die mit 3 Atomen antimonigem Sulfid zusammentreten, so dass sich das Ganze in ein Gemenge oder vielleicht in eine Verbindung von $\dot{K}\dddot{\overline{S}b} + 3\acute{K}\overset{\prime\prime\prime}{\overline{S}b}$ verwandelt. Dies stimmt völlig mit dem Vorgange beim Zusammenschmelzen anderer elektronegativer Schwefelmetalle mit kohlensaurem Alkali überein. Steigt bei dieser Operation die Hitze zu hoch, so scheidet sich metallisches Antimon darum ab, weil sich antimonsaures Kali und vielleicht auch Kalium-Sulfantimoniat bildet, aber immer in nicht bedeutender Menge. Wird dieses zusammengeschmolzene Salz zu Pulver gerieben und mit Wasser gekocht, so löst sich ein grofser Theil davon auf zu einer farblosen Flüssigkeit, welche siedend filtrirt beim Erkalten den gröfsten Theil des Aufgelösten abscheidet. Die abgesetzte Masse ist im Ansehen vollkommen dem oben erwähnten gefällten antimonigen Sulfid ähnlich. Aber sie besteht nicht allein daraus. Das siedende Wasser löst sowohl antimonigsaures Salz als auch Sulfantimonit auf, und aus beiden fällt, gleichwie aus einem jeden für sich, ein grofser Theil von dem elektronegativen Bestandtheil derselben nieder. Der gefällte Körper ist also ein Gemenge von antimoniger Säure und antimonigem Sulfid. Sie sind nicht mit einander verbunden, was wahrscheinlich von ihrer Eigenschaft herrührt, eine kleine Menge von der Base zu enthalten, die ihr wechselseitiges Vereinigungsstreben verhindert. Wird die gefällte Masse gewaschen, getrocknet und unter einem zusammengesetzten Mikroscope betrachtet, so sieht man, dass sie ein mechanisches Gemenge von kleinen farblosen Krystallen von antimoniger Säure und rothbraunen Flocken von antimonigem Sulfid ist.

Dieses Gemenge ist ein sehr gebräuchliches Medicament, welches den Namen *Kermes minerale* erhalten hat, wegen seiner den Grana Kermes ähnlichen Farbe, die dem antimonigen Sulfid angehört.

Man bereitet es zu pharmaceutischem Behuf nach mehreren Methoden, von denen folgende angeführt werden mögen.

1. Auf trockenem Wege. Man mengt 5 Theile zu Pulver geriebenes Antimonium crudum mit 3 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron, und schmilzt das Gemenge in ei-

nem bedeckten Tiegel bei gelinder Hitze zusammen. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen, nach dem Erkalten zu Pulver gerieben und dieses mit seiner 80fachen Gewichtsmenge Wassers gekocht. Nach einem kurze Zeit fortgesetzten Kochen wird dasselbe siedendheifs abfiltrirt und erkalten gelassen. Der abgesetzte Kermes wird auf ein Filtrum genommen, die filtrirte Flüssigkeit auf den bei dem ersten Kochen ungelöst gebliebenen Rückstand gegossen und damit von Neuem gekocht, dann wieder siedend abfiltrirt und erkalten gelassen, wobei sich eine neue Portion Kermes niederschlägt. Dies wird dann noch zweimal wiederholt. Der Kermes wird mit reinem Wasser gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt. Er erleidet durch die Länge der Zeit eine Veränderung, indem seine Farbe bleicht und sich das Antimon darin oxydirt unter Abscheidung von Schwefel, so dass, wenn man ihn in siedender Salzsäure auflöst, dieser Schwefel ungelöst zurückbleibt. Von arsenikhaltigem Antimonium crudum wird der Kermes arsenikhaltig.

Nach der vierten Abkochung bleibt eine Masse zurück, aus welcher durch neues Kochen wenig oder kein Kermes mehr erhalten wird. Dieser Rückstand besteht aus den Schwefelmetallen, welche das Antimonium crudum enthalten hatte, und aus einer chemischen Verbindung von antimoniger Säure mit antimonigem Sulfid (einem Oxysulfuretum), die sich während des Kochens bildete und deren Quantität bei jedem Kochen vergröfsert wird, ohne dass die Flüssigkeit einen auflösenden Einfluss darauf auszuüben vermag.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes abgesetzt hat, enthält Schwefelnatrium, worin noch antimoniges Sulfid aufgelöst ist, vielleicht auch ein wenig antimonige Säure. Tropft man Salzsäure in dieselbe, so fällt zuerst Antimonsulfuret in derselben Modification nieder, wie das durch Wasserstoffsulfid aus Antimonoxydsalzen gefällte. Es ist schön roth, aber es bekommt durch Umschütteln mit der Flüssigkeit das kermesähnliche Ansehen des antimonigen Sulfids. Auf diese Weise kann man noch viel antimoniges Sulfid abscheiden, aber dies ist nicht mehr Kermes, d. h. es ist nicht mit antimoniger Säure gemengt. Zuletzt schlägt sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas wieder rothes Antimonsulfuret nieder, zu dessen Verwandlung in die braune Modification das Schwe-

felalkali fehlte. Gewöhnlich wird die Auflösung von elektronegativen Schwefelmetallen in Alkali durch Säuren ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff gefällt, indem dies die aufgelöste Metallsäure zu Schwefelmetall reducirt. Aber hier hat sich die antimonige Säure schon vorher niedergeschlagen, so dass bei der Zersetzung des Schwefelnatriums der Schwefelwasserstoff keine Metallsäure zu zersetzen findet und deshalb frei wird.

2. Auf nassem Wege wird Kermes durch Kochen von feinem geschlämmten Antimonium crudum mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bereitet. Cluzel schreibt als eine sehr gute Bereitungsmethode vor, dass man 1 Thl. geschlämmtes Antimonium crudum, 22½ Thle. wasserfreies kohlensaures Natron und 250 Thle. Wasser ¾ Stunden lang kocht und die Flüssigkeit siedend filtrirt. Die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit kann mit neuen Portionen von Antimonium crudum gekocht werden. Die Zersetzung des kohlensauren Alkali's, welche beim Schmelzen stattfindet, geschieht auch hier, aber langsamer. Es ist wahrscheinlich, dass man das Präparat auf diese Weise von einer gleichmäfsigeren Beschaffenheit erhält, so dass der Gehalt an antimoniger Säure und antimonigem Sulfid in wenig veränderlichen Verhältnissen erhalten wird, was bei der Operation auf trockenem Wege nicht immer der Fall ist. Nach Liebig muss ein guter Kermes zwischen 26 und 28 Procent antimonige Säure enthalten. Den Gehalt an dieser Säure bestimmt man durch Kochen des Kermes mit zweifach-tartrylsaurem Kali, worin sich die antimonige Säure auflöst mit Zurücklassung des antimonigen Sulfids.

Wendet man anstatt des kohlensauren Natrons eine Lösung von Kalihydrat an, und kocht man sie mit dem Antimonsulfuret bis zur Sättigung, so erhält man beim Erkalten der siedend filtrirten Flüssigkeit nicht Kermes minerale, sondern nur gefälltes antimoniges Sulfid, indem sich das Antimon bei diesem Versuche zu Antimonsäure oxydirt, die in Gestalt von antimonsaurem Kali aufgelöst bleibt. H. Rose hat das so gefällte antimonige Sulfid analysirt und zusammengesetzt gefunden aus 69 Procent Antimon, 2,25 Procent Kali und 28,41 Proc. Schwefel, was mit einer Verbindung von 4 Atomen antimonigem Sulfid und 1 Atom Kalium-Sulfantimoniat übereinstimmt. Die Bildung dieses letzteren geschieht während des Kochens

auf Kosten der Luft dadurch, dass sich Kalium oxydirt und sich dessen Schwefel mit dem aufgelösten antimonigen Sulfid vereinigt.

Die Bereitung des Kermes wurde schon von Lemery entdeckt und beschrieben, aber sie gerieth dann in Vergessenheit, bis ein französischer Chirurg, La Ligerie, anfing, den Kermes als ein Heilmittel mit Vortheil anzuwenden; aber er machte aus dessen Bereitung ein Geheimniss, welches er für eine Belohnung von der französischen Regierung auf's Neue bekannt machte. Ueber die chemische Natur desselben sind die Ansichten sehr getheilt gewesen. Man sah ihn eine Zeit lang vermuthungsweise für Antimon-Sulfhydrat an. Ich zeigte 1826, dass das Kermesbraune darin nichts anderes als Schwefelantimon ist, welches sich aus dem alkalischen Lösungsmittel während des Erkaltens niederschlägt, und dass es ein wenig Schwefelalkali enthält. Gay-Lussac suchte 1829 darzulegen, dass es ein wahres Oxysulfuretum sei, eine Verbindung von Oxyd mit dem Sulfuret, welche Meinung Liebig durch neue Thatsachen zu bestätigen suchte, und zuletzt zeigte H. Rose 1839, dass das pharmaceutische Präparat ein mechanisches Gemenge ist von gleichzeitig niedergeschlagenem kermesbraunem antimonigen Sulfid und antimoniger Säure in farblosen mikroskopischen Krystallen.

Antimon-Oxysulfuret. Antimonoxyd und Antimonsulfuret können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, worauf sie nach dem Erkalten eine glasähnliche Masse von ungleicher Farbe bilden. Waltet das Oxyd vor, so ist das Glas klar, durchsichtig und schön roth. Je mehr Sulfuret hinzukommt, desto dunkler wird die Farbe. Diese Verbindung wurde ehedem in der Pharmacie angewandt und Vitrum antimonii genannt. Man röstete Antimonium crudum theilweise und schmolz es nachher; auf diese Weise war es eine grofse Kunst, dasselbe zweimal von gleicher Beschaffenheit zu erhalten. Das eine Mal wurde es klar und hellroth erhalten, das andere Mal dunkelbraun und wenig durchsichtig. Proust verbesserte dann die Bereitungsmethode auf die Weise, dass man 24 Theile reines Antimonoxyd sehr genau mit 1 Thl. Schwefel mengt, und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt, worauf die geschmolzene Masse ausgegossen wird. Es wird dann immer klar und schön hyacinthroth.

Das Vitrum antimonii ist keine chemische Verbindung, sondern ein zusammengeschmolzenes Gemenge einer chemischen Verbindung entweder mit Oxyd oder mit Sulfuret im Ueberschuss. Im ersteren Falle ist es roth und im letzteren braun oder schwarz, aber es hat immer einen glasigen Bruch.

Die darin enthaltene chemische Verbindung, das Antimonoxysulfuret, kommt im Mineralreiche krystallisirt vor und wird in der Mineralogie Roth-Spiesglanzerz genannt. Seine Grundform ist ein schiefes rhombisches Prisma mit zwei Durchgängen, seine Farbe rothbraun und sein specif. Gewicht = 4,5. Salzsäure und Tartrylsäure lösen daraus das Antimonoxyd auf, und lassen das Sulfuretum zurück. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimonsulfuret . .	66,69 . .	2
Antimonoxyd . . .	33,31 . .	1

Atomgewicht = 5742,204 = $\dddot{\bar{\mathrm{S}}}\mathrm{b} + 2\overset{'''}{\bar{\mathrm{S}}}\mathrm{b}$ oder $\dddot{\bar{\mathrm{S}}}\mathrm{b}\,\overset{'''}{\bar{\mathrm{S}}}\mathrm{b}^2$.

Diese Verbindung wird künstlich zu pharmaceutischen Zwecken auf folgende Weise bereitet: Man mengt gleiche Theile Antimonium crudum und Salpeter sehr innig, und wirft das Gemenge in kleinen Portionen nach einander in einen im Boden glühenden Tiegel. Das Hineingeworfene brennt sogleich mit einer kleinen Detonation ab, und, wenn alles hineingekommen ist, so wird die Masse stärker erhitzt, so dass sie schmilzt. Die erkaltete Masse besteht dann aus 2 Schichten, von denen die obere, welche leicht abgeschieden wird, leberfarben ist und eine geschmolzene Salzmasse ausmacht, welche schwefelsaures Kali, Schwefelkalium, Antimonsulfid, antimoniges Sulfid und antimonsaures Kali enthält. Sie wird zu mehreren pharmaceutischen Zwecken angewandt und Hepar antimonii genannt. Die untere Schicht ist schwarz und mehr glasartig. Sie wird zu Pulver gerieben und mit siedendem Wasser ausgewaschen, welches daraus das auszieht, was es von der eben erwähnten Salzmasse enthalten kann, worauf ein gelbbraunes pulverförmiges Oxysulfuret zurückbleibt, welches in der Pharmacie Crocus antimonii elotus genannt wird, zur Unterscheidung von dem, welcher nicht mit Wasser behandelt, und unter dem Namen Crocus antimonii non elotus angewandt wird. Dieses pharmaceutische Präparat ist durch die fremden Schwefelmetalle, welche das Antimonium crudum enthielt, verunreinigt.

Das Oxysulfuret wird bei mehreren chemischen Operationen erhalten. Ich habe schon erwähnt, dass es sich bei der Bereitung des Kermes auf trockenem Wege bildet. Löst man Antimonchlorid in Salzsäure, verdünnt diese Lösung mit lauwarmem Wasser, bis sie gerade anfängt einen beständigen Niederschlag zu geben, und leitet dann Schwefelwasserstoffgas hinein, so dass sich ein wenig Antimonsulfuret bildet, oder wirft man frisch gefälltes kermesbraunes antimoniges Sulfid hinein und schüttelt wohl um, so vereinigt sich dies mit dem Oxyd und nimmt eine schöne gelbe Farbe an.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man ein Stück festes Kalihydrat auf ein Stück geschmolzenes, reines Antimonsulfuret legt und jenes mit ein paar Tropfen Wasser befeuchtet. Die Masse erhitzt sich nach einigen Augenblicken, und das Antimonsulfuret wird durch seine ganze Masse hindurch schön gelb. Wird es dann gewaschen, zuerst mit Wasser und dann mit wenig kalter Salzsäure, die nicht stark genug ist, um Schwefelwasserstoff daraus zu entwickeln, so zieht das Wasser freies Alkali und die Säure antimonigsaures Kali aus. Dann wird es durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, worauf es rein zurückbleibt. Es schmilzt zu einem gelben Glase, wenn man es erhitzt. Ob die gelbe Verbindung Oxyd und Sulfuret in denselben relativen Proportionen, wie die braune, enthält, ist noch nicht untersucht worden. Von siedender Salzsäure wird es völlig und unter Entwickelung von Wasserstoffsulfid aufgelöst.

2. *Antimonsulfid* kann auf trockenem Wege nicht für sich hervorgebracht werden, weil es in isolirtem Zustande so wenig Bestand hat, dass der Schwefel wenig über seinem gewöhnlichen Siedepunkte daraus abdestillirt, mit Zurücklassung von Antimonsulfuret. Aber auf nassem Wege wird es erhalten, wenn man Antimonsäure durch Kochen mit zweifach-tartrylsaurem Kali auflöst, und diese Auflösung dann durch Wasserstoffsulfid niederschlägt; oder wenn man wasserhaltige Antimonsäure noch feucht mit Wasser vermischt und Schwefelwasserstoff in das Gemenge bis zur völligen Sättigung einleitet; oder wenn man eine Lösung von Kalium- oder Natrium-Sulfantimoniat in kleinen Portionen nach einander und unter stetem Umrühren in einen solchen Ueberschuss von Salzsäure eintropft, dass diese Säure nicht völlig dadurch gesättigt wird

Es wird ferner erhalten, wenn man eine Lösung von antimonsaurem Kali in Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigt, wobei sich ein Theil des gebildeten Antimonsulfids niederschlägt, und die Lösung und den darin gebildeten Niederschlag mit derselben Vorsicht in Salzsäure tropft, wie eben angeführt wurde, und dann eine Weile mit dem Ueberschuss an Salzsäure digerirt.

Das auf die eine oder andere Art ausgefällte Antimonsulfid wird auf einem Filtrum gewaschen, anfangs mit saurem und nachher mit reinem Wasser, so lange dieses noch Lackmuspapier röthet, worauf man die Masse auspresst und in gelinder Wärme oder über Schwefelsäure trocknet.

Das Antimonsulfid hat eine rothgelbe Farbe, ist nicht im mindesten krystallinisch, schmilzt leicht, indem aber dabei Schwefel abdunstet. Es löst sich nicht in Säuren, die nicht oxydirend auf das Antimon einwirken. Dagegen löst es sich leicht in Schwefelalkalien, in den Hydraten der Alkalien, und im Sieden treibt es aus kohlensaurem Alkali die Kohlensäure und aus Alkali-Sulfhydrat Wasserstoffsulfid aus. Behandelt man es in der Wärme mit Flüssigkeiten, die Schwefel auflösen können, z. B. Alkohol, Aether, Kohlensulfid, Terpenthinöl, so wird es dadurch zersetzt, indem sie Schwefel daraus ausziehen, was einige Chemiker veranlasst hat, dasselbe für ein bloſses Gemenge von Schwefel mit antimonigem Sulfid zu halten.

Das Antimonsulfid wird als Arzneimittel angewandt und in der Pharmacie *Sulphur auratum antimonii* genannt. Zum pharmaceutischen Behuf wird es nach Mitscherlich's Vorschrift auf folgende Weise dargestellt: 18 Theile Antimonsulfuret (8 Atomgewichte) werden mit 12 Thln. trockenem kohlensauren Natron (18 Atomgewichten), 13 Thln. kaustischem Kalk (36 Atomgewichten) und $3\frac{1}{2}$ Thln. Schwefel (16 Atomgewichten) innig gemengt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die Kalkerde wird zugesetzt, um die Kohlensäure aus dem Natron aufzunehmen, wodurch die Operation sehr erleichtert wird. Bei diesem Schmelzen bildet sich Natrium-Sulfantimoniat; aber da das neutrale Schwefelsalz durch Wasser auf die Weise zersetzt wird, dass sich $\frac{2}{3}$ vom Sulfid abscheiden, so sind die Proportionen so gewählt, dass das Salz auf 1 Atom Sulfid 3 Atome Schwefelnatrium enthält, in Folge dessen sich das Schwefelsalz unzersetzt in siedendem Wasser auflöst, welche

Lösung nach dem Filtriren durch verdünnte bleifreie Schwefelsäure oder durch Salzsäure niedergeschlagen wird, worauf man das Sulfid auswäscht und trocknet.

Das Antimonsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Antimon . .	61,59 . . .	2
Schwefel . .	38,41 . . .	5

Atomgewicht 2618,728 = SbS^5 oder $\dddot{Sb}$. Seine Sättigungscapacität ist = 7,68 oder $1/_5$ von seinem Schwefelgehalt. Aber die neutralen Salze existiren nur in wasserfreier Form. Die mit löslichen Schwefelbasen werden durch Wasser auf die Weise zersetzt, dass in dem löslichen Salze 1 Atom Sulfid mit 3 Atomen Schwefelbase verbunden ist.

Man hat vermuthet, dass zwischen dem antimonigen Sulfid und dem Antimonsulfid eine Verbindung existire, die in ihrer Zusammensetzung dem antimonsauren Antimonoxyd entspreche, welche vermuthete Verbindung den Namen antimoniges Sulfid bekam. Aber H. Rose, welcher die Darstellung dieser Verbindung versuchte, hat bei der Analyse der von ihm erhaltenen Schwefelverbindung die Zusammensetzung anders gefunden. Löst man antimonsaures Antimonoxyd in Tartrylsäure auf und leitet Schwefelwasserstoffgas in die Lösung, so schlägt sich zuerst Antimonsulfuret und nachher Antimonsulfid nieder. Wird das feste antimonsaure Antimonoxyd als feines Pulver mit Wasser angerührt und durch Wasserstoffsulfid zersetzt, so erhält man allerdings das beabsichtigte Verhältniss, aber man bleibt unsicher, ob es eine Verbindung oder nur ein Gemenge von beiden ist.

Phosphorantimon ist weifs, metallisch-glänzend und blätterig im Bruch. Es schmilzt leicht und verbrennt an der Luft mit grünlicher Flamme und weifsem Rauch. Es ist noch nicht untersucht, ob sich sein Phosphorgehalt in Wasser oxydirt unter Entwickelung von Antimonwasserstoffgas.

Kohlenstoff verbindet sich, so viel man weifs, nicht mit Antimon.

Die Verbindungen des Antimons mit den *Salzbildern* werden bei den Salzen dieses Metalls abgehandelt.

Antimon-Metalle. — *Selenantimon* erhält man, wenn Antimon mit Selen zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige

Selen abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selen bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem Vitrum und dem Crocus antimonii entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhalte.

Arsenikantimon bildet eine spröde, graue Metallmasse, die auch im Mineralreiche vorkommt. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Antimonkalium. Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungserscheinung, ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Antimons. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelin's Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile zweifach-tartrylsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weifsglühhitze, erhitzt werden. Man erhält nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher, in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurücklässt. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem tartrylsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas' Versuchen werden diese Verbindungen auch von kohlensaurem Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, um so reicher werden sie an Kalium und Natrium. Serullas hat mit diesem Antimonkalium Kupfer und Silber eingeschmolzen, deren Gegenwart die Reduction des Kaliums nicht verhindert. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich, und wird bald glühend. Sie

wird am besten unter Steinöl aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft oxydirt. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuss von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekommt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 Procent Kohle genau mischt und in einen lutirten Tiegel einer zweistündigen heftigen Weifsglühhitze aussetzt. Man lässt die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher herausnimmt, so entzündet sie sich und brennt mit Funkensprühen. Oft geschieht es, dass, wenn dieser Pyrophor, welcher gewöhnlich einen zusammenhängenden Klumpen bildet, aus dem Tiegel genommen wird, er sich nicht sogleich entzündet; kommt er aber dann mit der geringsten Menge Feuchtigkeit in Berührung, so zerspringt er mit einem Knall und die umhergeworfenen Theile gerathen in volles Glühen. Man muss sich deshalb in Acht nehmen, denselben nicht mit den Fingern zu berühren, wodurch er gewöhnlich zum Explodiren gebracht wird, und dadurch Hände und Gesicht verletzen kann. Lässt man den Tiegel vor dem Oeffnen 5 bis 6 Stunden lang erkalten, so entzündet sich der Pyrophor nicht eher, als bis er befeuchtet wird, und schüttet man seinen Inhalt schnell in eine Flasche mit weiter Mündung, die dann mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen werden kann, so behält der Pyrophor seine Eigenschaft, in Berührung mit Wasser zu explodiren, Jahre lang.

Keine dieser Metallmischungen lässt sich bei der Weifsglühhitze verflüchtigen.

Das Antimon wird in der Medicin sehr viel angewandt, und ist in vorigen Zeiten in unzähligen Formen versucht worden, von welchen jedoch nur wenige beibehalten sind. Die Antimonpräparate wirken, in gröfserer Dose eingenommen, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten und befördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern missbrauchten, und durch aufs Gerathewohl eingegebene gröfsere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, so dass diese Präparate eine Zeit lang von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt

seinen Namen vom griechischen Worte *ἀντι* (gegen) und dem französischen Worte *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als Zusatz zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, ferner zur Reinigung des Goldes, indem das Schwefelantimon die fremden Metalle in Sulfurete verwandelt, welche abgeschieden werden, und Antimongold hervorbringt, aus dem das Antimon nachher weggebrannt werden kann. Seine Verbindung mit Blei macht die Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiefsen bedient.

5. Chrom. (*Chromium.*)

Das Chrom ist im Jahre 1797 von Vauquelin entdeckt worden; er fand es in einem sibirischen Minerale, dem sogenannten Rothbleierz, welches chromsaures Bleioxyd ist. Später fand man dieses Metall auch in mehreren anderen Mineralien, am reichlichsten im Chromeisenstein, einem in mehreren Ländern in bedeutender Menge vorkommmenden Minerale, welches eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul ist, und gegenwärtig das Material zur technischen Darstellung der Chrom-Verbindungen ausmacht.

In seinem Oxyd hält das Chrom den Sauerstoff mit ungewöhnlich grofser Kraft gebunden. Das Oxyd kann aber, gemengt mit Kohlenpulver, in einer sehr hohen Temperatur reducirt werden, wodurch man es nicht geschmolzen, sondern in zusammengesinterten Klumpen erhält. Richter erhielt auf diese Weise weifsgraue, etwas glänzende, zusammengeschweifste Klumpen, welche spröde waren und schwach dem Magnete folgten. Sie hatten 5,9 specifisches Gewicht, und liefsen sich durch siedendes Königswasser weder oxydiren noch auflösen.

Legt man grünes Chromoxyd in einen Kohlentiegel, und setzt dann denselben dem stärksten Gebläsefeuer aus, so backt das Oxyd zusammen, und erscheint dann mit einem graugelben, metallglänzenden, körnigen Ueberzug umkleidet, welcher Chrommetall ist. Das im Innern sich befindende Oxyd ist unverändertes grünes Chromoxyd, und wenn die Hitze hinlänglich stark und anhaltend gewesen ist, so besitzt die umgebende metallische Schale hinreichenden Zusammenhang, um die Ablösung und Abnahme des Oxyds davon zuzulassen. Wird zu diesem Reductions-Versuche zweifach-chromsaures Kali ange-

wandt, welches vor dem Einlegen in den Tiegel mit etwas Zucker detonirt wurde, so erhält man nach der Reduction eine Masse, welche aufsen porös, metallisch, silberweifs ist und sich zusammendrücken lässt, während sich inwendig eine harte, blassgrüne Masse von Chromoxyd und Kali befindet. Der weifse, poröse Ueberzug ist, wie der zuvor erwähnte gelbliche, metallisches Chrom; er ist nicht magnetisch, woraus hervorzugehen scheint, dass das von Richter erhaltene Metall eisenhaltig war; er leitet die Elektricität und löst sich mit Wasserstoffgasentwickelung in Fluorwasserstoffsäure auf, welches mit dem inwendig sitzenden Oxyde nicht der Fall ist. Es wird durch Königswasser weder oxydirt noch aufgelöst, und man kann Stückchen davon lange Zeit vor der Spitze der Löthrohrflamme glühend erhalten, ohne dass sie sich bemerkenswerth oxydiren.

Diese Ungeneigtheit sich zu oxydiren bei einem Metalle, welches als Oxyd den Sauerstoff mit gröfserer Kraft als die meisten anderen Metalle zurückhält, scheint einen Widerspruch in den Eigenschaften einzuschliefsen. Aber ganz dasselbe haben wir schon beim Kiesel gefunden, nachdem derselbe einer starken Glühhitze ausgesetzt gewesen ist, worauf er sich nicht oxydirt, weder durch Glühen in offener Luft noch durch Behandlung mit Säuren, oder durch Schmelzen mit Salpeter, ungeachtet derselbe Kiesel, ehe er der Glühhitze ausgesetzt gewesen ist, sich bei geringer Erhitzung entzündet, und so grofses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff hat, dass er kohlensaures Kali mit Feuererscheinung zersetzt. Diese Vergleichung führt zu der Vermuthung, dass das Chrom, gleichwie der Kiesel, zwei allotropische Modificationen habe, und dass es uns auf jenem Wege nur gelingt, das, so zu sagen, Indifferente darzustellen, welches dem Siβ entspricht.

Von der Richtigkeit dieser Ansicht kann man sich leicht überzeugen, wenn man wasserfreies sublimirtes Chromchlorid durch Kalium reducirt, auf dieselbe Weise, wie dies bei der Reduction der Radicale der eigentlichen Erden geschieht. Das Kalium vereinigt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung mit dem Chlor und es scheidet sich ein kaliumhaltiges Chrom ab, welches bei der Behandlung mit Wasser Wasserstoffgas entwickelt und ein dunkelgraues Pulver von reducirtem Chrom zurücklässt, welches gewaschen und im luftleeren Raume über

Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist in diesem Zustande pulverförmig, nimmt durch starkes Streichen mit dem Polirstahle einen hellgrauen Metallglanz an, entzündet sich bei geringer Erhitzung, welche jedoch die übersteigt, bei welcher Papier anfängt verkohlt zu werden, und verbrennt mit lebhaftem Glanz und mit Zurücklassung von hellgrünem Chromoxyd. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu grünem Chromchlorid aufgelöst. Ein kleiner Tropfen starker Salpetersäure, den man mit diesem Chrompulver vollstreut und damit gelinde erhitzt, oxydirt dasselbe mit einem Feuerphänomen von aufserordentlichem Glanz und Zurücklassung von grünem Oxyd.

Das Metall Chrom hat also zwei allotropische Modificationen, von denen die eine, welche ich mit $Cr\alpha$ bezeichne, ihr Vereinigungsstreben zu anderen Körpern in einer wenig erhöhten Temperatur mit grofser Energie äufsert, und die andere, welche ich mit $Cr\beta$ ausdrücke, in einen scheinbar indifferenten Zustand versetzt ist, der erst in sehr erhöhter Temperatur unter dem Einfluss von starken Reagentien in chemische Wirksamkeit tritt. Wir werden diese ungleichen Zustände auch bei mehreren seiner Verbindungen, so wie auch bei noch anderen Metallen wiederfinden.

Das Atomgewicht des Chroms ist 351,815. Es wird durch Cr ausgedrückt. Das Doppelatom = Ꞓr, wiegt 703,631.

Oxydationsstufen des Chroms. Mit Sicherheit kennen wir bis jetzt nicht mehr als zwei Oxydationsstufen vom Chrom, ungeachtet Grund zu der Vermuthung vorhanden ist, dass es mehrere und vielleicht dieselbe Oxydationsreihe wie Eisen oder Mangan hat, und dass es nur noch nicht geglückt ist, die Methoden zur Darstellung der übrigen Oxydationsstufen aufzufinden. Die wohl bekannten sind ein basisches Oxyd und eine Säure.

1. *Chromoxyd.* Dieses Oxyd wird auf mehrfache Weise erhalten.

1) Man löst zweifach-chromsaures Kali (ein im Handel vorkommendes Salz) in Wasser auf, und tropft eine Lösung von kohlensaurem Kali hinein, bis die freie Säure darin gerade gesättigt worden ist. Dann wird die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag

ist pomeranzengelb und besteht aus chromsaurem Quecksilberoxydul. Er wird auf ein Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Dadurch werden Quecksilber und der ganze Sauerstoff des Oxyduls und ein Theil von dem der Säure ausgetrieben, so dass Chromoxyd in Gestalt eines schön grünen Pulvers zurückbleibt.

2) Man mengt 3 Theile neutrales chromsaures Kali mit 2 Theilen Salmiak, setzt ein wenig Wasser hinzu, so dass sich die Salze lösen, und verdunstet die Lösung in einem Platintiegel bis zur Trockne. Die Salze wechseln dabei ihre Bestandtheile und man erhält chromsaures Ammoniak und Chlorkalium. Die trockene Masse wird dann in einem bedeckten Tiegel geglüht, wodurch die Chromsäure von dem Ammoniak zu Oxyd reducirt wird. Die geglühete Masse ist ein Gemenge von Chromoxyd und Chlorkalium, aus dem durch Wasser das letztere ausgezogen wird. Der Versuch gelingt auch ohne vorhergehende Lösung der Salze, aber dann kann sich Salmiak verflüchtigen, so dass man eine durch chromsaures Kali gelb gefärbte Lösung von Chlorkalium erhält.

3) Man erhitzt Chromchlorid in einem offenen Tiegel bis zum Glühen, so lange als noch Chlorgas davon weggeht. Das Chlorid bläht sich auf, indem es sein chemisch gebundenes Wasser verliert, und verwandelt sich dadurch in eine poröse lockere Masse, die Sauerstoff aus der Luft einsaugt, während Chlor daraus frei wird und weggeht. Ein kleiner Verlust entsteht durch die Bildung von Chrom-Bi-Acichlorid, welches sich verflüchtigt. Das zurückbleibende Oxyd ist schön grün.

4) Krystallisirt kann das Oxyd nach folgender von Wöhler angegebenen Methode erhalten werden: Man gieſst Chrom-Bi-Acichlorid, ein flüchtiges Liquidum, welches bei den Salzen des Chroms in der Halurgie beschrieben werden soll, in eine Retorte mit langem Halse. Dieser Hals wird durch ein Porzellanrohr geschoben oder mit einem aus Eisenblech zusammengebogenen Rohr umgeben, und dieser Theil bis zum Glühen erhitzt. Sobald dieser Theil glüht, bringt man das Liquidum in der Retorte in schwaches Sieden, so dass die sich entwickelnden Dämpfe nur langsam durch den erhitzten Retortenhals strömen, indem sonst ein Theil davon unzersetzt hindurchgehen würde. Gewöhnlich braucht die Retorte keiner besonderen Erhitzung, indem die von dem glühenden Halse aus-

strahlende Wärme hinreicht, das Bi-Acichlorid mit angemessener Schnelligkeit in Gasform zu verwandeln. Das Bi-Acichlorid besteht aus 2 Atomen Chromsäure und 1 Atom Chromsuperchlorid. Durch die erhöhte Temperatur, die das Gas in dem glühenden Retortenhalse bekommt, oxydirt sich das Chrom in dem Chromsuperchlorid auf Kosten des Sauerstoffs in der Chromsäure, deren Ueberschuss an Sauerstoff nebst Chlorgas gasförmig weggeht. Wenn alles Bi-Acichlorid verflüchtigt ist, so ist die Operation beendigt. Der Retortenhals wird aus seiner Umhüllung herausgezogen, von der Retortenkugel abgesprengt und mittelst einer Sprengkohle in zwei Längshälften getheilt. Die Innenseite derselben ist dann mit einer schwarzen Kruste bekleidet, zusammengesetzt aus Krystallen, deren Endspitzen hervorstehen, und zwischen denen sich hier und da ganze Krystalle ausgebildet befinden. Die Anzahl der letzteren ist um so gröfser, je langsamer die Operation getrieben wurde. Die Krystalle haben die Form der Thonerde und des Eisenoxyds, mit denen das Chromoxyd isomorph ist; aber sie sind oft hemitropisch (Zwillingskrystalle). Ihre Farbe ist schwarz, eigentlich so tief dunkelgrün, dass sie schwarz aussehen. Sie haben Metallglanz und sind eben so hart, wie krystallisirte Thonerde (Corund), so dass sie Glas schneiden, wie Diamant. Ihr Pulver ist grün und ihr specif. Gewicht = 5,21.

Das geglühete Chromoxyd ist unlöslich in Säuren und es befindet sich in demselben indifferenten Zustande, wie Crβ, so dass man wohl vermuthen kann, dass das Radical darin wirklich Crβ ist.

Aus diesem Zustande wird das Oxyd mit Leichtigkeit gebracht, wenn man es in der Glühhitze mit Salpeter oder mit kaustischem Alkali in Berührung mit Luft schmilzt, wodurch es sich zu Chromsäure oxydirt, welche sich mit dem kaustischen Kali vereinigt und dann als chromsaures Kali in Wasser auflöst.

Wird die Chromsäure in diesem Salze auf nassem Wege reducirt, so erhält man das Chromoxyd in einem nicht indifferenten Zustande, worin es mit Säuren vereinbar ist.

1) Wird ein chromsaures Salz mit einer hinreichenden Menge von Salpetersäure oder Salzsäure vermischt, das Gemenge mit ein wenig Alkohol versetzt und dann erwärmt, so oxydiren sich die Bestandtheile des letzteren auf Kosten der Chromsäure, welche dadurch zu Oxyd reducirt wird, welches

mit grüner Farbe in der zugesetzten Säure gelöst bleibt. Aus dieser Lösung kann es dann mit einem kaustischen Alkali, am besten mit Ammoniak niedergeschlagen werden, wodurch es in Gestalt einer graugrünen, voluminösen Masse abgeschieden wird, die Chromoxydhydrat ist. Ein Theil davon bleibt in dem Alkali aufgelöst zurück, besonders wenn die Fällung mit Kali- oder Natronhydrat geschah, aber das Aufgelöste schlägt sich nieder, wenn man die Flüssigkeit kocht.

2) Wird eine Lösung von chromsaurem Alkali bis zum Sieden erhitzt, und während dessen mit einer Lösung von einem Multisulfuretum von Kali (Hepar) tropfenweise vermischt, so oxydirt sich der Schwefel auf Kosten der Chromsäure, so dass Chromoxydhydrat niedergeschlagen wird. Man fährt mit dem Zumischen fort, bis alle Chromsäure zersetzt ist. Zur Bereitung des Chromoxyds für technische Zwecke kocht man die Lösung von chromsaurem Kali, so wie es durch Glühen des Chromeisensteins mit Salpeter erhalten worden ist, mit Schwefelblumen. Die Lösung enthält freies Alkali, welches Schwefel auflöst, wodurch die Chromsäure zersetzt und Chromoxydhydrat niedergeschlagen wird.

Das Chromoxydhydrat löst sich in Säuren auf und giebt grüne Salze. Erhitzt man es, jedoch nicht bis zum Glühen, so geht Wasser daraus weg und das Oxyd bleibt dunkelgrün zurück. Es löst sich dann viel schwieriger in Säuren, aber es löst sich doch darin auf, wenn die Säure nicht zu verdünnt ist und Wärme angewandt wird, wiewohl die Auflösung langsam vor sich geht.

3) Wird zweifach-chromsaures Kali mit Schwefelsäure und Alkohol vermischt, wie bei der Beschreibung des sogenannten Chrom-Alauns unter den Salzen des Chromoxyds genauer angegeben werden soll, so zersetzt sich die Chromsäure unter freiwilliger Erhitzung des Gemenges. Die Lösung wird nicht grün, sondern roth, und beim Erkalten schiefst daraus ein rothes oder violettes Salz in regulären Octaëdern an, welches den Namen Chromalaun erhalten hat, und welches ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und von schwefelsaurem Chromoxyd ist. Wird dieses Salz wieder in kaltem Wasser aufgelöst und mit kaustischem Kali in kleinem Ueberschuss vermischt, so schlägt sich ein veilchenblaues Hydrat von Chromoxyd nieder, welches von Säuren mit rother oder mit violetter

Farbe aufgelöst wird und damit rothe oder violette Salze bildet. Wird die Lösung mit kaustischem Ammoniak, das im Ueberschuss zugesetzt wird, niedergeschlagen, so fällt ein violettes oder bläuliches basisches Salz nieder, welches sich in einem Ueherschuss von kaustischem Ammoniak mit schön rother Farbe wieder auflöst. Diese Verhältnisse sind ganz verschieden von denen, welehe mit dem graugrünen Hydrat stattfinden. Diese beiden ungleich gefärbten Hydrate gehören also verschiedenen isomerischen Modificationen des Chromoxyds an. Wird eine Lösung von einem Salz der rothen Modification, z. B. eine Lösung von Chromalaun bis zu ungefähr + 80° erhitzt, so geht auf einmal die rothe Farbe in Grün über, und Alkali fällt dann daraus das graugrüne Hydrat, welches mit Säuren grüne Salze bildet. Das Chromoxyd ist also in der Verbindung durch diese geringe Erhitzung aus der einen Modification in die andere übergegangen. Wird aber die so grün gewordene Lösung durch Verdunsten concentrirt und dann lose bedeckt längere Zeit sich selbst überlassen, so färbt sie sich allmälig immer mehr blau und zuletzt roth, worauf wieder der rothe Chromalaun daraus anschiefst, aus dem von Neuem blaues Hydrat ausgefällt werden kann. Die grüne Modification ist also allmälig in die rothe zurückgekehrt. Bei den Salzen des Chromoxyds werde ich auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

Diese beiden Hydrate haben die Eigenschaft gemein, beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur ihr Wasser zu verlieren und dunkelgrün zu werden, und wird das Oxyd daraus stärker bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so wird es von einem lebhaften Feuerphänomen durchfahren, wie wenn es eine Verbrennung erlitte; seine Farbe ist nun heller grün geworden, und es ist in den oben angeführten indifferenten Zustand übergegangen.

Wir haben also hier nicht weniger als drei verschiedene isomerische Modificationen. Es sieht dabei aus, als gehöre das grüne und das blaue Hydrat dem allotropischen Zustande des Chroms von Crα an, unter sich wiederum verschieden durch einen Umstand in der relativen Lage der Atome, so dass also hier eine doppelte Ursache der Isomerie stattfindet, nämlich 1) der ungleiche allotropische Zustand des Radicals, welcher das indifferente Oxyd von den nicht indifferenten Oxyden un-

terscheidet, und 2) bei den letzteren gleicher allotropischer Zustand des Radicals (wofern dieses nicht drei solcher Zustände hat), aber Ungleichheit in der Stellung der Atome. Wir kommen hier nicht weiter, als bis zu unbewiesenen Vermuthungen.

Das Chromoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chrom . . .	70,11 . .	2
Sauerstoff . .	29,89 . .	3

Atomgewicht 1003,61 = $\text{Gr}O^3$ oder $\dddot{\text{Gr}}$. Das Hydrat davon besteht nach Schrötter aus 59,793 Chromoxyd und 40,207 Wasser = $\dddot{\text{Gr}}\dot{H}^6$.

Das Chromoxyd besitzt, wiewohl es eben so zusammengesetzt ist wie die antimonige Säure, doch eine geringere Neigung, als diese, sich mit Basen zu vereinigen. Tropft man eine Lösung von einem Chromoxydsalz in eine Lösung von kaustischem Kali, so wird das abgeschiedene Oxyd von dem Kali aufgelöst erhalten, gleichwie die Thonerde oder Beryllerde. Wird aber dann die Lösung gekocht, so schlägt sich das Chromoxyd, wie die Beryllerde, daraus nieder, während die Flüssigkeit allmälig farblos wird. Durch Glühen von chromsauren Salzen mit schwächeren Basen wird die Chromsäure darin zersetzt, so dass eine Verbindung von Chromoxyd mit der Base zurückbleibt. Von einigen entsteht auf diese Weise eine Art Doppelsalz, in welchem ein bestimmter Theil der Base mit Chromoxyd, und ein anderer Theil mit Chromsäure verbunden ist, welches in diesem relativen Verhältnisse nicht durch die Hitze zersetzt wird, wie z. B. chromsaures Bleioxyd. Vermischt man eine Lösung von einem Chromoxydsalz mit einer Lösung von einem Zinkoxydsalz im Ueberschuss, und setzt dann kaustisches Ammoniak bis zur Ausfällung der Oxyde und nachher noch mehr zur Wiederauflösung des Zinkoxyds hinzu, so bleibt eine Verbindung von Chromoxyd und Zinkoxyd ungelöst zurück, aus welcher das Zinkoxyd nicht durch Ammoniak ausgezogen wird. Das Mineral, welches zur Gewinnung des Chroms dient, der Chromeisenstein, besteht aus 1 Atom Eisenoxydul und 1 Atom Chromoxyd, eine Zusammensetzung, die ausweist, dass die Sättigungscapacität des Chromoxyds als elektronegatives Oxyd = 9,96 oder ⅓ von seinem Sauerstoffgehalte ist.

2. *Chromsäure.* Sie bildet sich beim Glühen von Chromoxyd mit Salpeter, oder von Chromoxyd mit Alkali; in letzterem Falle aber nur bei Zutritt der Luft. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet vor in Verbindung mit Bleioxyd, seltener mit Kupferoxyd Zu ihrer Bildung und Darstellung wendet man am allgemeinsten den Chromeisenstein an. Man verfährt auf folgende Weise: 2 Theile feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Thl. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen oder auch eisernen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit Chlorbarium, oder lieber mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, bis dass der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Die gefällte chromsaure Baryterde oder das chromsaure Bleioxyd wird wohl ausgewaschen und geglüht. Hierauf werden 4 Theile chromsaures Bleioxyd (oder $3\frac{1}{5}$ Thle. chromsaurer Baryt) mit 3 Thln. reinem, kieselfreien und zuvor geglühten Flussspathpulver und 5 Thln. Schwefelsäure vermischt, welche kurz zuvor durch Kochen von aller Feuchtigkeit, welche davon entweichen konnte, befreit wurde*). Die Mengung nimmt man in einem Destillationsapparate von Blei, oder besser von Platin, vor, welcher dann über einer Oellampe gelinde erwärmt wird. Es entwickelt sich dabei ein rothes Gas, welches an der Luft rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Dieses Gas wird in ein Gefäfs von Platin geleitet, in welches man etwas destillirtes Wasser gegossen hat, von welchem es sogleich zu einer dunkel orangerothen Flüssigkeit aufgelöst wird. Das Gas besteht aus Fluor und Chrom, und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure. Wird die erhaltene Auflösung im Platingefäfs zur Trokkenheit eingedampft, so entweicht die Fluorwasserstoffsäure, und die Chromsäure bleibt rein zurück. Um vollkommen sicher zu sein, dass der Chromsäure keine Fluorwasserstoffsäure mehr anhänge, kann man bei dem Abdampfen etwas Pulver von Quarzkrystall einlegen; indess habe ich diese Vorsichtsmafsregel für überflüssig gefunden.

*) Wendet man in diesem Falle rauchende oder selbst wasserfreie Schwefelsäure an, so erhält man eine gröfsere Menge der gasförmigen Verbindung, welche sonst durch den Wassergehalt der Schwefelsäure zum Theil zersetzt wird.

Leitet man das rothe Gas, statt es von Wasser absorbiren zu lassen, in ein Platingefäfs, auf dessen Boden sich ein wenig Wasser befindet und dessen Oeffnung mit einem feuchten Papiere bedeckt ist, so wird das Gas in der feuchten Luft zersetzt und setzt um die Oeffnung der Röhre eine zinnoberrothe, wollige Vegetation von feinen Chromsäure-Krystallen ab, welche allmälig den ganzen Raum des Gefäfses erfüllen. Diese Krystallisation ist sehr voluminös und fällt bei dem geringsten Drucke zusammen. Geht die Gasentwickelung sehr langsam, so werden die Krystalle solider und gröfser, jedoch nicht regelmäfsig, sondern bilden auch dann eine Vegetation von streifigen, platten Krystallnadeln. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Fluor.

Ehe wir die Darstellung der Chromsäure durch die Zersetzung des gasförmigen Fluorchroms mittelst Wassers kennen gelernt hatten, welche Bereitungsart von Unverdorben entdeckt wurde, war diese Sänre in reinem, ungebundenem Zustande unbekannt.

Später hat Maus eine neue Darstellungsmethode angegeben, dieselbe, die bei der Chlorsäure angewandt wird. Man löst zweifach-chromsaures Kali in Wasser auf, und schlägt das Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure nieder. Die geklärte Flüssigkeit wird in einem Platingefäfse bei sehr gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Darauf löst man die Säure wieder in sehr wenigem Wasser auf, wobei eine kleine Menge Fluorkieselkalium zurückbleibt. In diesem concentrirten Zustande darf die Chromsäure nicht filtrirt werden, weil sie das Papier verkohlt und in die lösliche Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd übergeht.

Eine noch wohlfeilere Bereitungsmethode der Säure ist von Fritzsche angegeben worden; sie besteht darin, dass man eine concentrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit so viel Schwefelsäure vermischt, dass sie hinreicht mit dem Kali zweifach-schwefelsaures Kali zu bilden, wodurch die Chromsäure, welche in dieser Flüssigkeit schwer löslich ist, dem gröfseren Theile nach niedergeschlagen wird. Die beste Art, diese Operation auszuführen, besteht nach Warrington darin, dass man das chromsaure Salz in warmem Wasser bis zur völligen Sättigung auflöst, den aufgelösten Ueberschuss beim Erkalten herauskrystallisiren lässt, die erhaltene völlig gesät-

tigte Lösung dann abgiefst und mit ihrem 1,2 bis 1,5fachen Volum concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt. Die Schwefelsäure muss vollkommen bleifrei sein. Das Gemenge erhitzt sich dabei sehr stark, wodurch die freigewordene Chromsäure aufgelöst erhalten wird, welche aber dann beim Erkalten in schönen carmoisinrothen Nadeln daraus anschiefst, von denen die Mutterlauge abgegossen wird, worauf man sie auf einen glatten Ziegelstein legt und mit einem andern bedeckt, Der Ziegelstein saugt die saure Mutterlauge ein und lässt dann bald die Krystalle trocken zurück. Die so erhaltene Säure ist noch durch anhängende Schwefelsäure und durch saures schwefelsaures Kali verunreinigt. Um sie davon zu befreien, wird sie in Wasser aufgelöst; von dieser Lösung wird ein kleiner Theil abgenommen, in welchem man chromsauren Baryt bis zur Sättigung auflöst, um diese Lösung in die übrige Säure zu tropfen, so lange noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde dadurch gebildet wird, aber mit der Vorsicht, dass die Barytlösung nicht im Ueberschuss hinzukommt. Die Lösung wird von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedunstet, worauf man sie über Schwefelsäure stehen lässt, wo sie allmälig anschiefst. Die Krystalle werden aus der dicken Mutterlauge herausgenommen und die letztere für sich eingetrocknet, weil sie saures chromsaures Kali eingemengt enthält. Sie wird zu einer neuen Bereitung von Chromsäure angewandt, indem man sie dann der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zusetzt.

Man erhält, nach Schrötter, die Chromsäure auch aus chromsaurem Bleioxyd, wenn man dieses durch Schwefelsäure zersetzt, aber man hat dann auf ganz besondere Weise zu verfahren: Fein geriebenes chromsaures Bleioxyd wird mit seiner doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure angerührt, und damit 12 Stunden lang an einem gelinde warmen Orte stehen gelassen. Dann wird die Masse mit Wasser übergossen und damit umgerührt, wodurch sich ein völlig weifses schwefelsaures Bleioxyd abscheidet. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, giefst das rothe Liquidum ab und auf das ungelöste Bleisalz wenig Wasser, welches, nachdem es sich wieder geklärt hat, ab- und zu der vorhin abgegossenen sauren Flüssigkeit gegossen wird. Diese Flüssigkeit kann nicht filtrirt wer-

den, weil das Papier dadurch zersetzt werden würde. Sie wird dann in einer Retorte eingekocht, um Staub davon abzuhalten, welcher leicht die Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd veranlasst. Sobald die Destillation anfängt stofsend zu werden, indem sich Chromsäure daraus absetzt, lässt man die Retorte zugleich mit dem Sandbade erkalten, wobei die Chromsäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge davon giebt nach fortgesetzter Destillation wieder neue Krystalle, aber wenigere als das erste Mal, und wenn der Rückstand 1,55 specifisches Gewicht erreicht hat, so erhält man keine Chromsäure mehr daraus. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem reinen Ziegelstein von der anhängenden Mutterlauge befreit. — Schrötter hat gefunden, dass Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht die Chromsäure in Menge auflöst, und dass, wenn diese Lösung mit so viel Wasser verdünnt wird, dass die Schwefelsäure 1,55 specifisches Gewicht erhält, sich die Chromsäure daraus niederschlägt. Durch einen gröfsern Zusatz von Wasser wird sie wieder aufgelöst. Das chromsaure Bleioxyd wird nur einem Theil nach durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und die Zersetzung geschieht auch nicht vollständig durch concentrirte Schwefelsäure, wenn man davon weniger anwendet, als zwei Gewichtstheile auf 1 Gewichtstheil chromsaures Bleioxyd.

Man hielt lange Zeit die durch Schwefelsäure aus chromsauren Salzen abgeschiedene krystallisirte Chromsäure für eine chemische Verbindung beider Säuren, für eine schwefelsaure Chromsäure, was sich jedoch nachher als ein Irrthum auswies, dadurch entstanden, dass die Schwefelsäure im bedeutenden Ueberschuss angewandt werden muss und daher die angeschossene Chromsäure durch die sehr saure Mutterlauge verunreinigt erhalten wird.

Die Chromsäure ist nach dem Abdampfen zur Trockenheit schwarz, so lange sie noch warm ist, wird aber nach dem Erkalten dunkelroth. Sie hat keinen Geruch und einen scharf sauren, hintennach zusammenziehenden, aber nicht metallischen Geschmack. Sie färbt die Haut gelb, und der Fleck geht nicht mit Wasser weg, sondern muss mit Alkali weggenommen werden. An der Luft zerfliefst sie zu einem dunkelbraunen, schwer fliefsenden Liquidum. Bis zu einem gewissen Grade abgedampft und abgekühlt, schiefst sie in Krystallen an, welche

in der Flüssigkeit dunkelbraun erscheinen, aber hellroth sind, wenn man die Auflösung abtropfen lässt. Als Form derselben wird ein längliches Octaëder angegeben, aber sie ist nicht richtig bestimmt. Sie bestehen aus wasserhaltiger Chromsäure. Dieses Wasser lässt sich aus der Säure durch Erhitzen austreiben, ehe sie anfängt zersetzt zu werden. Die bei der Zersetzung des Fluorchroms in der Luft gebildeten Krystalle zerfliefsen nach einer halben Stunde oder später zu einer Flüssigkeit. Sammelt man sie vor dem Zerfliefsen auf und erhitzt sie schnell auf einem Platinblech, so schmelzen sie und zersetzen sich darauf mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxyd zurückbleibt. Diese Zersetzung hat Aehnlichkeit mit der der chlorigen Säure und des Chloroxyds, bei welchen der Sauerstoff mit Feuererscheinung entbunden wird; aber in gegenwärtigem Falle sieht man, dass die Abscheidung des Sauerstoffs nicht die Ursache der Erscheinung, sondern nur ihr Begleiter ist, weil die Feuererscheinung auch mit dem Chromoxyd eintrifft, wenn es in seinen schwerauflöslichen Zustand übergeht. Die einmal in Wasser aufgelöste und dann eingetrocknete Säure zeigt nicht diese Feuererscheinung, und ihre Zersetzung geht nicht so schnell vor sich. Sie erhält sich im Anfange der Zersetzung weich, und es entwickelt sich ein rother Rauch davon, welcher indess nichts Anderes als durch das Sauerstoffgas mechanisch mit fortgerissene Säure zu sein scheint. Wird der Versuch in einer Glasretorte angestellt, so bemerkt man zugleich die Entwickelung einer Spur Feuchtigkeit, welche aber zu gering ist, als dass sie der Wassergehalt einer wasserhaltigen Säure sein könnte. Unverdorben giebt an, dass, wenn Krystalle von Chromsäure in Ammoniakgas gebracht werden, die Säure sich mit Feuererscheinung zersetze und grünes Oxyd hinterlasse. Diese Entzündung wird wahrscheinlich durch die Wärme hervorgerufen, welche durch die Verbindung mit dem Alkali entsteht, und ist dann von derselben Art mit derjenigen, welche durch Hitze, ohne Mitwirkung des Ammoniaks, entsteht.

Die Chromsäure ist in Alkohol auflöslich. Die Auflösung wird sowohl durch das Licht als durch die Wärme zersetzt. Es entwickelt sich Aether, und Oxydhydrat wird als ein körniges, grünlich-graues Pulver gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit

ist schwach gelb und wird nicht durch Ammoniak gefällt. Auf flachen Gefäfsen der freiwilligen Verdampfung überlassen, kann ein grofser Theil der Säure wieder unverändert erhalten werden. Bringt man, nach der Beobachtung von Böttger, einen Krystall von Chromsäure auf einem Uhrglase mit wasserfreiem Alkohol in Berührung, so zersetzt sie sich damit unter Feuererscheinung und lebhafter Bewegung. Wirft man einen oder mehrere Krystalle in einen trockenen Glaskolben und leitet dann die Dämpfe von Alkohol hinein, so wird die Säure zersetzt und glühend, wodurch sich der Ueberschuss von den Alkoholdämpfen entzündet und mit Explosion abbrennt, auf Kosten der in dem Kolben vorhandenen Luft. Tropft man wasserfreien Alkohol auf Chromsäure, so entzündet sich der Alkohol, und die Säure wird glühend. Kohlensulfid giebt mit Chromsäure keine ähnliche Zersetzungsphänomene.

Eine Lösung von Chromsäure in Wasser scheidet, wenn man sie einem anhaltenden Einfluss des directen Sonnenlichts aussetzt, allmälig chromsaures Chromoxyd ab, unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Schrötter glaubt eine chemische Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure erhalten zu haben, indem er krystallisirte Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöste, bis die Flüssigkeit eine gelbbraune Farbe angenommen hatte, und die Lösung dann einige Stunden lang sich selbst überliefs, wobei die neue Verbindung als eine braungelbe Masse abgeschieden wurde. Bei $+ 250^0$ löste sie sich in der Säure wieder auf, aber sie schlug sich beim Erkalten wieder nieder. Schrötter hält sie für eine Verbindung von 1 Atom Chromsäure mit 3 Atomen Schwefelsäure. — Wird Chromsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoffgas, unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd. Ein Gemenge von 3 Theilen zweifach-chromsaurem Kali und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure giebt beim Erhitzen in einer Retorte, nach Balmain, Sauerstoffgas so leicht und in solcher Menge, dass dies eine der billigsten Bereitungsmethoden des Sauerstoffgases für chemische Zwecke sein dürfte. Leitet man schwefligsaures Gas in eine Lösung von Chromsäure, so oxydirt es sich auf Kosten der Chromsäure zu Schwefelsäure, wobei zuerst chromsaures Chromoxyd niedergeschlagen wird, was sich dann wieder auflöst, wenn man mehr schwefligsaures Gas hinzuleitet. Von 2 Atomen

Chromsäure werden 1 Atom chromsaures Chromoxyd und 2 Atome Schwefelsäure gebildet, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Chromsäure, so schlägt sich Chromoxydhydrat mit Schwefel gemengt nieder. Salzsäure zersetzt Chromsäure in der Wärme unter Entwickelung von Chlor in Chromchlorid. Ein Gemenge von beiden löst Gold auf. Alle Oxydulsalze oxydiren sich auf Kosten der Chromsäure zu Oxydsalzen, besonders wenn das Gemenge erwärmt wird.

Die Chromsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chrom . . .	53,97 . .	1
Sauerstoff . .	46,03 . .	3

Atomgewicht 651,815 = CrO^3 oder $\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$. Ihre Sättigungscapacität ist = 15,34 oder $1/3$ von ihrem Sauerstoffgehalte. Aufserdem giebt sie sowohl saure als auch basische Salze. Ihre Salze sind im Allgemeinen sehr gefärbt, und davon leitete Vauquelin den Namen für das Metall ab, von χρῶμα, Farbe. Die Chromsäure vereinigt sich ferner sowohl mit Chromsuperchlorid zu Chrom-Bi-Acichlorid, als auch mit den Chloriden anderer Radicale zu bestimmten Verbindungen, die in der Halurgie angeführt werden sollen.

Chromsaures Chromoxyd wurde lange Zeit als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet und Chromoxyd genannt, während man das grüne Oxyd Chromoxydul nannte. Es wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von neutralem chromsauren Kali in eine Lösung von einem neutralen Chromoxydsalz tropft. Die Salze wechseln dann ihre Bestandtheile und chromsaures Chromoxyd schlägt sich mit hellgelber Farbe nieder. Die Bereitungsmethode zeigt seine Zusammensetzung = $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{r}\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}^3$. Tropft man aber umgekehrt ein Chromoxydsalz in eine Lösung von neutralem chromsauren Kali, so bildet sich zwar im ersten Augenblicke dieselbe gelbe Verbindung, aber sie wird beim Umschütteln braun, indem das neutrale Kalisalz daraus die Chromsäure aufnimmt und sich in zweifach-chromsaures Kali verwandelt. Nach dem Auswaschen, wobei sie sich theilweise mit gelblicher Farbe auflöst, und nach dem Trocknen ist sie graubraun. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Chromoxyd gelinde erhitzt, so lange sich noch Dämpfe von salpetri-

ger Säure entwickeln, wobei sie in Gestalt einer aufgeblähten schwammigen Masse zurückbleibt. Sie ist nicht analysirt worden, aber man kann vermuthen, dass sie aus 1 Atom Oxyd und 1 Atom Säure besteht $= \dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{r} + \dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$, worin 1 Atom Chrom mit 2 Atomen Sauerstoff verbunden ist, und also in denselben Sättigungsproportionen, die den Bioxyden mehrerer anderer Metalle entsprechen.

Es ist übrigens sehr möglich, dass es ein selbstständiges *Chrombioxyd* ist, indem es nicht durch verdünntes Kalihydrat in Chromoxydhydrat und in Chromsäure zersetzt wird. Für diese Ansicht spricht ein von Maus angestellter Versuch. Derselbe fand, dass wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Chromoxydhydrat bis zur völligen Sättigung digerirt, man eine braunrothe Lösung erhält, in welcher nach seinen Versuchen 1 Atom Chromoxydhydrat mit 4 Atomen Chromsäure verbunden ist. Diese Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade bis zur Trockne eine nicht krystallinische braunrothe Salzmasse zurück, die sich in Wasser vollkommen wieder auflöst, die aber, wenn man sie mit Kalihydrat niederschlägt, nicht Chromoxydhydrat liefert, sondern das braune Oxyd, und die also durch das Alkali in Chromsäure und in dieses Oxyd getheilt wird. Die Verbindung besteht dann nicht aus $\dddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{r} + 4\,\dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$, sondern aus 1 Atom Bioxyd und 1 Atom Säure $= \ddot{\mathrm{C}}\mathrm{r} + \dddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$, worin 2 Atome Chrom mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden sind.

Eine höhere Oxydationsstufe als die Chromsäure soll nach Barreswil erhalten werden, wenn man eine Auflösung von Chromsäure mit einer mit dem Hydrat von Bariumsuperoxyd gesättigten verdünnten Salzsäure vermischt, wodurch die Flüssigkeit blau wird. Um die blaue Verbindung isolirt zu erhalten, wird die blaue Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, wodurch sich derselbe tief blau färbt, während die Flüssigkeit farblos wird. Die Aetherlösung lässt sich durch freiwilliges Verdunsten concentriren, aber bei einer gewissen Concentration wird sie farblos und die blaue Verbindung zersetzt. Einige vorläufige Versuche scheinen auszuweisen, dass der blaue Körper aus 2 Atomen Chrom und 7 Atomen Sauerstoff besteht, gleich der Ueberchlorsäure und Uebermangansäure. Aber es wollte nicht recht glücken, sie unzersetzt mit Basen zu vereinigen, aufser

mit der vegetabilischen Salzbasis Chinin, mit der sie ein blaues Salz lieferte.

Stickstoffchrom. Wird wasserfreies Chromchlorid in einem Strom von trockenem Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich Salmiak, der sich sublimirt, und das Chlorid zersetzt sich mit purpurrother Feuererscheinung und mit Zurücklassung eines chocoladebraunen Pulvers. Unter dem Polirstahle nimmt es einen grauen Metallglanz an und beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit einem lebhaften Feuerphänomen zu Chromoxyd. Liebig, welcher diesen Versuch zuerst und zu einer Zeit anstellte, wo noch keine Stickstoffmetalle bekannt waren, hielt es für metallisches Chrom. Schrötter hat nachher gezeigt, dass es eine Verbindung von Chrom mit Stickstoff ist.

Zu seiner Bereitung muss sublimirtes und wasserfreies Chromchlorid angewandt werden. Das auf nassem Wege bereitete Chromchlorid ist nicht wasserfrei zu erhalten, ohne sich dabei in basisches Chromchlorid zu verwandeln, dessen Oxyd sich mit dem Stickstoffchrom mengt und dem Präparat je nach dem ungleichen Oxydgehalt ein verschiedenes Ansehen giebt.

Das Stickstoffchrom hat, gleich dem Stickstoffphosphor, die Eigenschaft, im Glühen nicht den Stickstoff zu verlieren, wenn man dabei die Verbrennung des Chroms durch den Zutritt der Luft verhindert. Wird Stickstoffchrom mit Kupferoxyd gemengt und das Gemenge in einer kleinen Retorte erhitzt, so verbrennt es auf Kosten des Kupferoxyds mit Feuerphänomen und unter Entwickelung von Stickgas, gemengt mit wenig Stickoxydgas. Erhitzt man es in einem Strom von trockenem Sauerstoffgas, so entzündet es sich zwischen $+ 150^0$ und $+ 200^0$ und verbrennt mit schönem rothen Feuer zu Chromoxyd, wobei sich Stickgas, mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure gemengt, entwickelt. Schrötter, welcher bis jetzt allein diese Verbindung studirt hat, giebt an, dass sie aus 2 Atomen Chrom und 5 Aequivalenten Stickstoff $= \mathrm{\overline{Cr}\overline{N}^5}$ bestehe. Das Chrom würde also das Ammoniak zersetzt haben in Stickstoff, welcher sich mit dem Metall verbunden hat, und in Wasserstoffgas, welches gasförmig weggegangen ist. 1 Atom Chromchlorid und 1 Aequivalent Ammoniak zersetzen sich einander gerade auf in $\mathrm{\overline{Cr}\overline{N}}$ und in $3\,\mathrm{\overline{H}\overline{Cl}}$. 4 Aequivalente Ammoniak mehr würden dazu ihren Stickstoff hergegeben haben. Aber Schrötter erhielt bei allen seinen Versuchen Chromoxyd ein-

gemengt, was ausweist, dass er kein oxydfreies Chromchlorid anzuwenden gehabt hat, und dass also das aus der Analyse des Stickstoffchroms erhaltene Resultat durch neue Versuche bestätigt werden muss, ehe eine so ungewöhnliche Zusammensetzung angenommen werden kann.

Schwefelchrom. Das Chromsulfuret entsteht, wenn Kohlensulfid in Gasgestalt über weifsglühendes Chromoxyd geleitet wird. Man erhält es ferner: *a*) wenn Schwefel und Chromchlorid zusammen erhitzt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Vollständig wird das Chlorid zersetzt und ein ganz reines Schwefelchrom erhalten, wenn man das erstere in einem Strom von Wasserstoffsulfid glüht. *b*) Wenn Chromoxydhydrat mit Schwefel genau gemengt und im Vacuo erhitzt wird. (Von geglühtem Oxyd destillirt der Schwefel unverändert ab.) *c*) Durch Schmelzen des Chromoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium bei einer sehr hohen Temperatur. Man löst nachher das Schwefelkalium in Wasser auf. *d*) Man bringt trockene Chromsäure in ein Glasgefäfs, vorher gefüllt mit Schwefelwasserstoffgas. Die Chromsäure wird mit einem lebhaften Feuerphänomen zerstört, Wasser und Schwefel werden entwickelt, während ein zusammengeschmolzenes eisengraues Schwefelchrom zurückbleibt. Und endlich *e*) Wenn man Chrom in dem Zustande von Crα, oder so wie es durch Kalium reducirt wird, mit Schwefel mengt und das Gemenge erhitzt, so vereinigen sie sich unter Feuererscheinung.

Das Chromsulfuret ist dunkelgrau, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbacken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das mit dem Chlorür und Schwefelwasserstoff erhaltene ist schwarz, glänzend und krystallinisch. Das mit Schwefelkalium erhaltene gleicht geriebenem Graphit und sieht krystallinisch aus. In offener Luft erhitzt, lässt sich das Schwefelchrom leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so dass sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxyd befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Schwefelkalium aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Schwefelkalium schlägt

das Hydrat des Chromoxyds, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder.

Das Chromsulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Chrom . . .	53,83 . .	2
Schwefel . .	46,17 . .	3

Atomgewicht: 1307,126 = Cr^2S^3 oder $\overset{\prime\prime\prime}{Cr}$. Es ist eine Schwefelbase und bildet eigenthümliche Schwefelsalze.

Das Chrom bildet mit Schwefel auch Verbindungen, welche den höheren Oxydationsstufen proportional sind, wiewohl sie nur geringen Bestand haben. Leitet man Schwefelwasserstoffgas lange durch eine Auflösung von chromsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und wird endlich undurchsichtig. Sie enthält nun Sulfochromat von Kalium. Mit einer Säure kann daraus braunes Chromsulfid gefällt werden, welches sich aber in der Flüssigkeit sehr schnell zersetzt. Wird dieselbe mit vielem Wasser verdünnt und in einem offenen Gefäfse erhitzt, so oxydirt sich schnell sowohl Kalium als Chrom und Schwefel, und die braune Farbe der Flüssigkeit geht wieder in die gelbe zurück. Ist die Flüssigkeit nicht verdünnt, so wird während der Digestion eine grüne Materie gefällt.

Wird eine Auflösung von Chromsäure zu einer sehr verdünnten Auflösung von Ammonium-Sulfhydrat gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit braun durch Bildung eines Sulfochromats; aber zugleich entsteht auch ein häufiger graugrüner Niederschlag, welcher dem Ansehen nach einem Gemenge von Chromoxydhydrat mit Schwefel gleicht, und welcher sich während des Auswaschens und Trocknens in ein solches verwandelt. Er scheint indess, gleich nach seiner Bildung, anders zusammengesetzt zu sein; denn er wird von kaustischem Kali mit einer schön grasgrünen Farbe aufgelöst, wobei er Oxydhydrat unaufgelöst zurücklässt, welches vom Kali nicht aufgenommen wird. Vermischt man die grüne alkalische Auflösung mit einer Säure, so wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt, Schwefel gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dann ein grünes Oxydsalz aufgelöst. Diese grüne Schwefelverbindung ist sowohl in kaustischem Ammoniak als in Ammonium-Sulfhydrat unauflöslich. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Bildung dieser grünen Verbindung sich ein Theil Schwefel vom Sulfhydrat auf Kosten der Chromsäure oxydire.

Phosphorchrom. Chrom verbindet sich auch mit Phosphor. Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn phosphorsaures Chromoxyd in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel eingestampft und in der Esse vor dem Gebläse erhitzt wird. Man erhält dann Phosphorchrom in Gestalt einer zusammengesinterten, hellgrauen Masse von geringem Zusammenhange und geringem Glanze. Auch erhält man nach H. Rose ein Phosphorchrom, wenn man wasserfreies sublimirtes Chromchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt. Dadurch werden Wasser und ein wenig Phosphor abgeschieden, während Phosphorchrom in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurückbleibt. Es leitet die Elektricität und ist vollkommen durch die ganze Masse hindurch reducirt. In der äufseren Löthrohrflamme wird es sehr schwer oxydirt und von den Flüssen wird es im Schmelzen vor dem Löthrohr nur äufserst langsam aufgenommen. In Säuren ist es unauflöslich. Königswasser färbt sich kaum davon nach mehrstündigem Kochen damit, und Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat angegriffen, und im Schmelzen wird es nicht eher davon als bei voller Glühhitze zersetzt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches sich entzündet und mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch brennt. Die Masse nimmt nicht eher die Farbe von gebildeter Chromsäure an, als lange nach Aufhörung der Gasentwickelung oder bei Zusatz von Salpeter. Das mit Kohle bereitete Phosphorchrom ist nicht analysirt worden. Das mit Phosphorwasserstoff hervorgebrachte besteht nach H. Rose aus einem Aequivalent von jedem = ЄrP.

Mit den *Salzbildern* verbindet sich Chrom in mehreren Verhältnissen (Siehe Salze des Chroms).

Die Verbindungen dieses Metalls mit *Kohlenstoff, Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und vermischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen

wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchfiltrirt, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, und mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat vermischt, womit sie in einer verschlossenen Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird dadurch zu Oxyd reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt, und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxyd gefällt wird. Vor dem Löthrohre lässt sich das Chrom, selbst wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, leicht entdecken; man schmilzt die Probe mit Borax, oder besser mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron; die Perle bekommt dadurch eine schön smaragdgrüne Farbe*), die sie sowohl im Reductions- als im Oxydationsfeuer beibehält. Durch letzteren Umstand unterscheidet sich das Chrom vom Kupfer, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, welches nur im Reductionsfeuer Grün hervorbringt.

In der Heilkunde wird das Chrom bis jetzt noch nicht gebraucht; Jacobson rühmt jedoch das neutrale chromsaure Kali als Brechmittel. Eine mäfsig starke Auflösung von Chromsäure hat man zur Aufbewahrung von anatomischen Präparaten angewandt, die sie gegen Fäulniss schützt. Sie vereinigt sich mit den albuminartigen (proteinhaltigen) Bestandtheilen des Thierkörpers, und diese bekommen dadurch eine Festigkeit, dass Dissectionen gemacht werden können, wo sie vorher unmöglich waren, z. B. beim Gehirn und bei der Glasflüssigkeit im Auge. Nach C. G. Gmelin äufsert besonders die Chromsäure auf Thiere giftige Wirkungen. In der Porzellan- und Email-Malerei wird das Chromoxyd als grüne Farbe angewandt. Es verträgt jeden Temperaturgrad, ohne verdorben zu werden, was mit dem Kupferoxyd nicht so allgemein der Fall ist. Ein grünes Email von Chromoxyd, auf Blätter von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Das chromsaure Bleioxyd ist eine der schönsten und haltbarsten gelben Farben, die nicht allein zum Ma-

*) Das Chromoxyd ist das Färbende im Smaragd.

len und Lackiren, sondern auch zum Färben und Drucken der Zeuge gebraucht, und fabrikmäfsig bereitet wird.

6. Vanadin. (*Vanadium.*)

Das Vanadin ist 1830 von Sefström in einem schwedischen Stabeisen entdeckt worden, welches sich durch seine aufserordentliche Geschmeidigkeit auszeichnet, und welches aus dem Eisenerze vom Taberg, unfern Jönköping in Småland, gewonnen wird. Der Name dieses neuen Metalls ist von Vanadis, einer scandinavischen Gottheit, abgeleitet. Man weifs noch nicht, in welcher Form und in welchem Verbindungszustand das Vanadin in dem Taberger Eisenerze enthalten ist. Es findet sich ferner in einem Bleierz von Zimapan in Mexico. Del Rio, welcher schon 1801 dieses Mineral analysirte, machte damals bekannt, dass er darin ein neues Metall entdeckt habe, welches er Erythronium nannte; Collet Descotils aber, welcher kurz nachher dasselbe Mineral analysirt hatte, erklärte, das Erythronium sei nur ein unreines Chrom. Hierauf nahm Del Rio selbst die Meinung des französischen Chemikers an, und betrachtete das Mineral als ein basisches chromsaures Bleioxyd, so, dass das Metall, nahe daran, entdeckt zu werden, den Chemikern noch 30 Jahre lang unbekannt blieb. Nach der Entdeckung des Vanadins durch Sefström erkannte Wöhler zuerst, dass das Mineral von Zimapan Vanadinsäure, und nicht Chromsäure, enthalte. Dasselbe Mineral wurde auch später zu Wanlokhead in Schottland gefunden. Man hat das Vanadin ferner in der Mansfelder Kupferschiefer-Formation, im Uranpecherz, in einigen oberschlesischen und in einigen sächsischen Eisenerzen, in dem Bohnenerz von der nordöstli- Seite des Harzgebirges und an mehreren anderen Orten gefunden. — Ich habe Gelegenheit gehabt, die Eigenschaften dieses Metalls und seiner Verbindungen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und wurde dazu von Hrn. Sefström mit dem nöthigen Material versehen.

Sefström, welcher gefunden hatte, dass die beim Frischen des Taberger Roheisens abfallenden Frischschlacken mehr Vanadin enthielten, als das Eisen selbst, bediente sich dieser Schlacken zur Darstellung des Metalls, welches als Vanadinsäure darin enthalten ist. In dieser Absicht verfährt er folgendermafsen: Die Schlacke wird fein gepulvert, und mit

dem gleichen Gewichte Salpeter und dem doppelten Gewichte kohlensaurem Natron gemengt; dieses Gemenge wird eine Stunde lang einer heftigen Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt, das überschüssige Alkali darin mit Salpetersäure neutralisirt, und alsdann mit Chlorbarium oder essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist vanadinsaure Baryterde oder vanadinsaures Bleioxyd, und enthält aufserdem Phosphorsäure, Kieselsäure, Zirconerde und Thonerde. Noch feucht wird er mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelroth. Nachdem man das Gemenge $1/_2$ Stunde lang hat digeriren lassen, filtrirt man, giefst zur Flüssigkeit Alkohol, und digerirt wiederum. Unter Bildung von Aether, wird die Vanadinsäure zum basischen Oxyd reducirt, dessen Auflösung blau ist. Man filtrirt und lässt die blaue Auflösung abdampfen; sobald sie syrupdick zu werden anfängt, vermischt man sie in einem Platingefäfs mit ein wenig Fluorwasserstoffsäure, um dadurch einen Antheil Kieselsäure auszutreiben, der sich nicht wohl auf andere Weise entfernen lässt. Alsdann setzt man das Abdampfen über offenem Feuer fort, und treibt zuletzt die Schwefelsäure durch Rothglühhitze aus. Was zurückbleibt, ist unreine Vanadinsäure. Man schmilzt sie mit salpetersaurem Kali, welches man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt. Die Vanadinsäure vereinigt sich mit dem Kali und treibt die Salpetersäure aus; mit dem Zusatze von Salpeter fährt man so lange fort, bis man sieht, dass eine herausgenommene kleine Probe der Masse nach dem Erkalten nicht mehr roth ist. Man kann hierzu auch die kohlensauren Alkalien nehmen; aber bei Anwendung von Salpeter bleiben Zirconerde und Thonerde bei Auflösung des vanadinsauren Kali's besser ungelöst. Man löst alsdann die Masse in Wasser auf, filtrirt und wäscht den Rückstand ein wenig, der noch vanadinhaltig und darum nicht wegzuwerfen ist. In die filtrirte Flüssigkeit stellt man ein Stück Salmiak, grofs genug, um nicht ganz aufgelöst zu werden. In dem Mafse, als sich dieses Salz auflöst, sieht man einen pulverigen, weifsen Niederschlag sich bilden, der vanadinsaures Ammoniak, und in einer mit Salmiak gesättigten Flüssigkeit unlöslich ist. Das phosphorsaure Ammoniak bleibt aufgelöst; ist aber die Flüssigkeit alkalisch, wie es der Fall ist,

wenn man sich zur Auflösung der Vanadinsäure eines kohlensauren Salzes bedient hat, so schlägt sich stets ein, in einer alkalischen Flüssigkeit unlösliches, basisches phosphorsaures Ammoniak mit nieder. Das vanadinsaure Ammoniak wird zuerst mit einer Salmiaklösung, und darauf, zur Entfernung dieses Salzes, mit Alkohol von 0,86 gewaschen. Man löst es von Neuem in siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser auf, filtrirt und lässt krystallisiren. Aus diesem Salze gewinnt man alsdann Vanadinsäure oder Vanadinoxyd, wenn man es, für den ersteren Fall, in offenen, für den letzteren in verschlossenen Gefäfsen erhitzt.

Der oben erwähnte Rückstand ist eine basische Verbindung von Vanadinsäure mit Thonerde, Zirconerde und Kieselsäure. Das Vanadin erhält man daraus durch Behandlung mit einem Sulfhydrat von Alkali, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Es bildet sich Kalium-Sulfovanadat, aus welchem man das Vanadinsulfid durch eine andere Säure, z. B. Schwefelsäure, niederschlagen kann.

Das Vanadin ist auf dem gewöhnlichen Wege, nämlich durch Erhitzen seines Oxyds in einem Kohlentiegel, nur sehr schwer zu reduciren; denn das Oxyd reducirt sich nur da, wo es in unmittelbarer Berührung mit der Kohle ist, und die innere Masse ist ein Suboxyd, welches bei einer Temperatur, bei welcher Mangan in Fluss geräth, unschmelzbar ist.

Mit Kalium ist die Reduction leicht zu bewirken; man legt Stücke geschmolzener Vanadinsäure mit, dem Volumen nach, gleich viel Kalium in einen Porzellantiegel, befestigt auf denselben den Deckel, und erhitzt über der Spirituslampe. Die Reduction geschieht fast in einem Augenblick und mit einer Art von Detonation. Den erkalteten Tiegel legt man in Wasser, welches das Kali auflöst, und das reducirte Vanadin bringt man auf ein Filtrum. Es bildet ein schwarzes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, und bekommt unter dem Polirstahl grauen Metallglanz. Aber auf diese Art bekommt man von dem wahren Ansehen des reducirten Metalls eben so wenig eine Vorstellung, als man eine Idee von dem Ansehen des compacten Goldes haben würde, wenn man es nur in seinem durch Eisensalze gefällten, pulverigen Zustande kennte.

Wendet man dagegen zur Reduction des Vanadins eine von H. Rose für das Titan entdeckte Reductionsmethode an,

so erhält man in jener Hinsicht ein genügenderes Resultat als mit Kalium. Zu diesem Endzwecke bereitet man sich Vanadinchlorid, indem man Chlorgas über ein wohl getrocknetes Gemenge von Vanadinoxyd und Kohle leitet. Das Chlorid, ein flüchtiges, rauchendes Liquidum, bringt man in eine, in der Mitte einer Glasröhre ausgeblasene Kugel, und lässt durch dieselbe so lange einen Strom von trockenem Ammoniakgas streichen, bis das Chlorid gänzlich gesättigt ist, was sehr rasch und unter Wärmeentwickelung vor sich geht. Alsdann setzt man eine Spirituslampe unter die Kugel, indem man fortwährend Ammoniakgas durchstreichen lässt. Es sublimirt sich Salmiak, den man aus der Röhre austreiben kann, indem man dieselbe mit einer anderen Spirituslampe erhitzt. Das reducirte Vanadin bleibt in der Kugel, nur ein geringer Theil reducirt sich in dem erhitzten Theile der Röhre. Beim Zerbrechen der Kugel findet man das Vanadin in Gestalt einer silberweifsen Masse, welche auf der Seite vom Glase spiegelnd ist und die Farbe von polirtem Stahl besitzt. Hatte man nicht vollständig Luft und Feuchtigkeit vermieden, so findet man mitten in der Masse eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers, welches Vanadinsuboxyd ist und sich leicht abscheiden lässt.

Das Vanadin ist weifs und gleicht, wenn seine Oberfläche polirt ist, ziemlich dem Silber oder dem Molybdän, welches unter allen Metallen die gröfste Aehnlickeit mit ihm hat. Es ist nicht geschmeidig und lässt sich leicht in ein eisengraues Pulver verwandeln. Ich besafs dieses Metall weder in hinreichender Menge, noch in passender Form, um davon das specifische Gewicht bestimmen zu können. Es ist ein guter Leiter der Elektricität und gegen Zink stark negativ. Das durch Reduction mit Kalium dargestellte pulverförmige Vanadin entzündet sich noch vor dem Rothglühen, und verbrennt lebhaft zu einem schwarzen, nicht geschmolzenen Oxyd. Das Vanadin wird von Salpetersäure und von Königswasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen es durchaus nicht an, selbst nicht im concentrirten und kochenden Zustande. Eben so wenig oxydirt es sich auf Kosten der Alkali-Hydrate; bei abgehaltenem Luftzutritt kann man es damit bis zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. We-

der aus den Auflösungen des Vanadinoxyds in Säuren, noch aus der Auflösung der Vanadinsäure in überschüssigem kaustischen Kali, vermag Zink das Vanadin niederzuschlagen.

Das Atom des Vanadins wiegt 856,892 und wird mit V bezeichnet. Es hat drei Oxydationsstufen, nämlich:

1. *Vanadinsuboxyd.* Man erhält es durch Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, oder durch Schmelzen dieser Säure in einer in einem Stück Kohle angebrachten Vertiefung. Im ersteren Falle behält das Suboxyd die Gestalt und den Glanz der Krystallfacetten der Säure, aber es wird schwarz. In letzterem Falle erhält man das Oxyd in Gestalt einer zusammenhängenden, leicht pulverisirbaren Masse von halb metallischem Glanz und der Farbe des Graphits. Von Wasserstoffgas wird das Suboxyd nicht bei der höchsten Temperatur zersetzt, bis zu welcher man eine Porzellanröhre in einem kleinen Windofen erhitzen kann. Dieses Suboxyd ist, auf welche Art es gebildet sein mag, wenn es nur zusammenhängend ist, ein guter Leiter der Elektricität, und übertrifft als negativer Elektromotor bei weitem das Kupfer, und selbst das Gold und Platin. Bis jetzt hat es mit keinem andern Körper, weder mit Säuren noch mit Basen, verbunden werden können. Das durch Wasserstoffgas reducirte oxydirt sich nach und nach an der Luft, ohne sein Ansehen zu verändern; je weniger hoch die Temperatur war, wobei es sich bildete, um so rascher geht diese Oxydation vor sich. Man bemerkt dieselbe, wenn man es nachher in Wasser legt; dieses wird schön grün davon gefärbt, indem es eine weiter unten anzuführende Verbindung auflöst. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Suboxyd und verbrennt zu einer schwarzen, ungeschmolzenen Masse. Durch Chlorgas wird es in Vanadinchlorid und Vanadinsäure verwandelt. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Vanadin . . .	89,538 . .	1
Sauerstoff . .	10,862 . .	1

Atomgewicht: 956,892 = VO oder $\dot{V}$.

2. *Vanadinoxyd.* Um auf trockenem Wege reines Vanadinoxyd darzustellen, vermischt man innig 9½ Theile Vanadinsuboxyd mit 11½ Thln. Vanadinsäure, und erhitzt das Gemisch

bis zum Weifsglühen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Auch kann man es erhalten, wenn man vanadinsaures Ammoniak so lange in einer Retorte erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann ist es aber niemals rein, sondern theils mit Suboxyd gemengt, theils mit Vanadinsäure verbunden. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung eines blauen Vanadinsalzes, nachdem man es zuvor mit Schwefelwasserstoff, Zucker oder Alkohol behandelt hat, um darin alle möglicherweise vorhandene Vanadinsäure zu zerstören. Man schlägt eine solche Auflösung durch kohlensaures Natron nieder, von dem man nur einen sehr geringen Ueberschuss zusetzt. Es entsteht ein grauweifser Niederschlag, den man auf ein Filtrum bringt, wo man ihn mit Hülfe der Waschflasche auswäscht, wodurch man das Filtrum beständig mit Wasser angefüllt erhält und dadurch die Einwirkung der Luft auf den Niederschlag verhindert. Man presst ihn alsdann zwischen zusammengelegtem Löschpapier aus und trocknet ihn im luftleeren Raume. Er ist grau, mit einem Stich in's Bräunliche; er ist Vanadinoxyd-Hydrat, zuweilen Spuren von Kohlensäure enthaltend. Im luftleeren Raume bis zum Rothglühen erhitzt, giebt es Wasser und lässt das Oxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, welches weder das geröthete Lackmuspapier bläut, noch das blaue röthet. Das Vanadinoxyd ist nicht schmelzbar bei einer Temperatur, wobei Glas erweicht. In Wasser ist es unlöslich; lässt man es aber lange darin liegen, so färbt sich das Wasser, zufolge einer höheren Oxydation des Oxyds, nach und nach grün. Das Hydrat oxydirt sich rasch an der Luft, und wird zuerst braun und darauf grün; nach dem Trocknen wird es schwarz. Es wird davon weiter unten die Rede sein. Das Vanadinoxyd löst sich, nachdem es erhitzt worden ist, nur langsam, aber vollständig in den Säuren auf. Die Auflösung ist blau und das Oxyd ist darin als Basis enthalten. Allein es verbindet sich auch mit den Basen und bildet Salze, die man vanadinigsaure nennen kann. Von den kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst; die dunkelbraune Auflösung enthält ein vanadinigsaures und ein zweifach-kohlensaures Salz. Auch von den zweifach-kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst, aber mit blauer Farbe; wie es scheint, enthält diese Auflösung ein neutrales kohlensaures Doppelsalz von Vanadinoxyd und Alkali.

Das Vanadinoxyd oder die vanadinige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Vanadin . . .	81,056 . . .	1
Sauerstoff . . .	18,944 . . .	2

Atomgewicht: 1056,892 = VO^2 oder $\ddot{V}$. Seine Sättigungscapacität als Säure ist 9,472 oder ½ von seinem Sauerstoffgehalt.

3. *Vanadinsäure.* Man bereitet sie aus dem vanadinsauren Ammoniak, indem man es in einem offenen Platintiegel, unter öfterem Umrühren, bis zum Glühen erhitzt. Das Salz zersetzt sich, wird zuerst schwarz, und nimmt alsdann, in dem Mafse, als es Sauerstoff aus der Luft absorbirt, eine rothbraune Farbe an, die beim Erkalten zunehmend blasser wird und zuletzt in Rostfarbe übergeht. Je feiner das Ammoniaksalz gepulvert ist, um so blasser fällt die Farbe der Säure aus. Die so erhaltene Säure nimmt durch Zerreiben die Farbe von Eisenoxydhydrat an, wie es sich auf in Wasser getauchtem Eisen bildet. Sie ist geschmack- und geruchlos. Sie röthet stark das befeuchtete Lackmuspapier. Bis zum Glühen erhitzt, schmilzt sie; sie kann alsdann Weifsglühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren, wenn man sie vor dem Einfluss brennbarer Substanzen schützt. Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erkalten und zeigt dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Sie erstarrt nämlich bei einem im Tageslicht nicht mehr leuchtenden Temperaturgrade; so wie aber das Erstarren beginnt, breitet sich ein leuchtender Ring von dem Umkreise der Masse nach ihrem Mittelpunkte zu aus, wo, zufolge des Freiwerdens der gebundenen Wärme, die Masse so lange rothglühend bleibt, als die Krystallisation dauert. Beim Erstarren zieht sich die Säure beträchtlich zusammen und löst sich leicht vom Tiegel ab. Sie besitzt alsdann eine gelblich-rothe Farbe und besteht gänzlich aus einer Verwebung von einzelnen Krystallnadeln. Oefters findet man darin Höhlungen, die mit kleinen, vollkommen regelmäfsigen Krystallen ausgekleidet sind, deren Form und Gröfse sich leicht bestimmen liefse, wenn man den Versuch mit einer Masse von etwa 20 Grammen anstellen würde. Die geschmolzene Vanadinsäure ist an den Kanten mit gelblicher Farbe durchscheinend. Ist sie unrein, oder war sie theilweise zu Oxyd reducirt, so krystallisirt sie nicht mehr; allein im Augenblicke der Erstarrung bilden sich

darauf blumenkohlartige Auswüchse, und die erstarrte Masse ist schwärzlich. Enthält die Säure eine sehr kleine Menge Oxyd, so krystallisirt sie zwar, bekommt aber dann einen Stich in's Violette. Die Vanadinsäure ist ein Nichtleiter für die Elektricität. In Wasser ist sie ein wenig löslich, und färbt dasselbe hellgelb. Schüttet man die pulverige Säure unter starkem Umrühren in Wasser, so vertheilt sie sich darin in dem Grade, dass sie damit eine trübe, gelbe Flüssigkeit bildet, die sich erst nach mehreren Tagen klärt. 1000 Theile kochendes Wasser lösen kaum 1 Theil Vanadinsäure auf; die Auflösung bleibt beim Erkalten klar. Beim Verdunsten setzt sich die Säure in concentrischen, rothen Ringen ab. Die letzten Antheile geben mikroskopische, gelbliche Krystalle, die aber beim Erhitzen grün werden. Dies ist eine Verbindung von Vanadinsäure mit Vanadinoxyd, wahrscheinlich entstanden durch die reducirende Wirkung des in der Luft schwebenden Staubes. Es ist überhaupt nicht möglich, die Vanadinsäure auf nassem Wege krystallisiren zu lassen, so wie es auch nicht möglich ist, sie aus einer aufgelösten Verbindung isolirt zu erhalten, da sie sich ebensowohl mit den Säuren als mit den Basen verbindet. Sie lässt sich leicht zu Oxyd reduciren, besonders unter dem Einflusse einer Säure. Die rothe Salpetersäure, die schweflige Säure, mehrere Pflanzensäuren, namentlich Oxalsäure und Weinsäure, ferner Zucker, Alkohol etc. bewirken diese Reduction bei mäfsiger Wärme. Die Chlorwasserstoffsäure löst sie auf und färbt sich damit orangeroth; nach und nach aber entwickelt die Flüssigkeit Chlor und bekommt dann die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen. Auf der Kohle vorm Löthrohre geschmolzen, giebt die Vanadinsäure eine zusammenhängende Masse von dem Ansehen des Graphits, welche Vanadinsuboxyd ist. Mit dem phosphorsauren Ammoniak-Natron giebt sie ein schönes grünes Glas, welches, so lange es heifs ist, braun erscheint. Die blaue Farbe der Vanadinsalze kann nicht hervorgebracht werden, selbst nicht, wenn man dem Flusse metallisches Zinn zusetzt. Mit Borax giebt sie ebenfalls ein grünes Glas. Durch diese Reaction gleicht das Vanadin dem Chrom, aber die mit Vanadin hervorgebrachte grüne Farbe kann in der Oxydationsflamme in Gelb umgeändert werden, was mit dem Chrom nicht der Fall ist. Diese Farbenveränderung ist besonders mit dem Boraxglas leicht zu bewirken.

Mit kohlensaurem Natron lässt sich die Vanadinsäure nicht zu Metall reduciren.

Die Vanadinsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Vanadin	74,0449 . .	1
Sauerstoff	25,9551 . .	3

Atomgewicht: 1156,892 = VO^3 oder $\dddot{V}$. Ihre Sättigungscapacität ist $1/3$ von ihrem Sauerstoffgehalte, nämlich 8,6517.

4. *Intermediäre Oxyde des Vanadins.* Wie oben erwähnt wurde, erlangen das Suboxyd und das Oxyd des Vanadins durch den Einfluss der Luft die Eigenschaft, das Wasser grün zu färben. Vanadinsäure und Vanadinoxyd verbinden sich in verschiedenen Proportionen mit einander; zwei dieser Verbindungen besitzen die Eigenschaft, mit Wasser eine schön grüne Auflösung zu bilden. Andere Verbindungen sind purpur- und orangefarben. Durch den Einfluss der Luft gehen sie von der einen Oxydationsstufe zu einer andern, höheren über.

a. *Purpurfarbenes Oxyd.* Lässt man Vanadinoxydhydrat 24 Stunden lang in einer nicht vollkommen verschlossenen Flasche, und giefst alsdann ein wenig Wasser darauf, so färbt sich dieses grün. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, und giefst, nachdem die grüne Flüssigkeit abfiltrirt ist, frisches Wasser darauf; die alsdann ablaufende Flüssigkeit ist viel dunkler und bräunlich; eine neue Menge Wasser nimmt eine ziemlich schöne Purpurfarbe an, und hat man auf diese Weise das Waschen einige Zeit lang fortgesetzt, so läuft das Wasser farblos durch. Setzt man den Rückstand einige Zeit lang der Luft aus, so erlangt er von Neuem die Eigenschaft, die erwähnte Erscheinung zu zeigen und von Neuem eine purpurrothe Auflösung zu geben. Dieselbe enthält nur sehr wenig Materie aufgelöst; in einer vollen, luftdicht verschlossenen Flasche erhält sie sich, an der Luft aber wird sie bald grün und alsdann gelb. Die Vanadinsäure scheint darin mit der gröfsten Menge Vanadinoxyds, die sie auflöslich zu machen vermag, verbunden zu sein. Man könnte diese Verbindung ein basisches vanadinsaures Vanadinoxyd nennen.

b. *Vanadinsaures Vanadinoxyd,* $\ddot{V}\dddot{V}^2$. Lässt man das Vanadinoxyd an offener Luft trocknen und digerirt es nachher in einer kleinen Menge Wasser, so nimmt dieses eine schöne grüne, aber so tiefe Farbe an, dass die Flüssigkeit undurch-

sichtig scheint. Die filtrirte Auflösung hinterlässt nach dem Verdunsten im luftleeren Raume eine schwärzliche, gesprungene, nicht im mindesten krystallinische Masse, die sich wieder vollständig im Wasser auflöst. Dieselbe Verbindung erhält man beim Vermischen eines aufgelösten neutralen Vanadinoxydsalzes mit der Auflösung von neutralem vanadinsauren Kali. Wenn die Auflösungen etwas concentrirt sind, so setzt sich ein grofser Theil der neuen grünen Verbindung in Gestalt eines dunkeln Pulvers ab, und wenn die Flüssigkeit zu verdünnt ist, um einen Niederschlag geben zu können, so erhält man einen, wenn man Salmiak darin auflöst. In wasserfreiem Alkohol ist der Niederschlag unlöslich, er löst sich aber in Alkohol von 0,86. Die Auflösungen dieser Verbindungen besitzen, wenn sie bis zur völligen Durchsichtigkeit verdünnt sind, eine schöne grüne Farbe. Eine kleine Menge Alkali macht die Farbe dunkler, scheint aber die grünliche Verbindung nicht zu zerstören. Ein Zusatz von überschüssigem kaustischen Alkali bewirkt in Kurzem einen braunen Niederschlag, der ein vanadinigsaures Alkalisalz ist. Neutrales kohlensaures Kali und Natron ändern die grüne Farbe in Braun um, ohne etwas zu fällen, ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak zerstört nicht die Farbe. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Vanadinoxyd mit Vanadinsäure vermischt und digerirt, und endlich kann sie auf trockenem Wege hervorgebracht werden, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von $10\frac{1}{2}$ Thln. Vanadinoxyd und $23\frac{1}{10}$ Thln. Vanadinsäure. Die Masse schmilzt und bildet ein dunkelgrünes Glas, dessen Pulver sich nach und nach in Wasser auflöst.

c. *Zweifach-vanadinsaures Vanadinoxyd*, $\ddot{V}\dddot{V}^4$. Man erhält diese Verbindung beim Vermischen eines neutralen Vanadinoxydsalzes mit der von zweifach-vanadinsaurem Kali. Dieses Salz ist, wie das vorhergehende, grün, und scheint im festen Zustande noch dunkler zu sein, aber seine Auflösung in Wasser ist gelblich-grün. Es ist nicht so löslich wie das vorige, und wird durch Salmiak vollständiger niedergeschlagen.

d. *Orangefarbenes vanadinsaures Vanadinoxyd.* Alle purpurfarbenen und grünen Verbindungen oxydiren sich an der Luft, besonders im sehr verdünnten Zustande. Zuerst werden sie grünlich-gelb und darauf orangefarben. Durch freiwillige Verdunstung geben sie blass orangegelbe Krystalle, die beim

Erhitzen unter Wasserverlust grün werden. $22\frac{1}{2}$ Thle. Wasser können 1 Thl. dieser orangefarbenen Verbindung aufgelöst behalten, die demnach weit löslicher ist, als die Vanadinsäure für sich. — Die Verbindungen dieser Säure mit anderen Säuren, worin sie die Rolle einer Basis spielt, werden bei den Vanadin-Salzen abgehandelt.

Schwefelvanadin. Die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel äufsert sich bei wenig erhöhter Temperatur nur schwach; der Schwefel destillirt von dem Metalle ab, ohne dass eine Vereinigung stattfindet, und selbst dann bildet sich kein Schwefelvanadin, wenn man das Metall bis zum Glühen in einer Atmosphäre von Schwefelgas erhitzt. Indessen giebt es mehrere andere Wege, um Schwefelungsstufen des Vanadins zu erhalten. Bis jetzt giebt es deren nur zwei, proportional dem Oxyde und der Säure. Beide sind Sulfide.

1. *Vanadiniges Sulfid.* Auf trockenem Wege bildet es sich, wenn man Vanadinsuboxyd bis zum Glühen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Unter Entwickelung von Wasser und Wasserstoffgas und selbst Abscheidung von Schwefel, verwandelt sich das Vanadin langsam in Sulfid. Dasselbe ist schwarz; es lässt sich zusammendrücken und wird glänzend, jedoch nicht metallglänzend. Auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme und hinterlässt auf dem Platin eine am äufseren Rande schön blaue, und näher gegen die Probe hin purpurfarbene Haut, die sich nicht mit Wasser wegnehmen lässt, welche aber beim Erhitzen bis zum Glühen wieder verschwindet, unter Zurücklassung von mikroskopischen Tröpfchen von Vanadinsäure. In diesem Zustande ist das vanadinige Sulfid sowohl in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, als in den kaustischen Alkalien ganz unlöslich. Von Salpetersäure wird es in schwefelsaures Vanadinoxyd umgewandelt.

Die Vanadinoxydsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; aber durch die Sulfhydrate werden sowohl sie als das Vanadinoxydhydrat in Sulfovanadite, die sich im Wasser lösen, verwandelt; die Auflösung hat eine eben so reiche Purpurfarbe wie die übermangansauren Salze. Säuren bewirken in diesen Auflösungen einen braunen Niederschlag, der sich bald ansammelt und dann schwarz erscheint. Er ist das vanadinige Sulfid. Es kann, ohne sich zu verändern, aus-

gewaschen und getrocknet werden. In den alkalischen Hydraten, sowie in den alkalischen Schwefelbasen und Sulfhydraten, löst es sich mit Purpurfarbe auf. In der Siedhitze wird es auch von den kohlensauren Alkalien aufgelöst, aber die Farbe dieser Auflösung ist bräunlichgelb. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt, wiewohl fast jedes Mal die Flüssigkeit, woraus es gefällt wurde, eine bläuliche Farbe behält, zufolge der Zersetzung einer kleinen Menge des im Entstehungszustande begriffenen Sulfids.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Vanadin . . .	68,023 . .	1
Schwefel . . .	31,977 . .	2

Atomgewicht: 1259,216 = VS^2 oder $\overset{''}{V}$.

2. *Vanadinsulfid.* Die Verwandtschaft des Schwefels zum Vanadin ist so schwach, dass, wenn man in die wässerige Auflösung der Vanadinsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, nur ein inniges Gemenge von Vanadinoxyd und Schwefel gefällt wird, aus welchem Säuren das erstere ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ausziehen und den Schwefel zurücklassen. Um Vanadinsulfid zu erhalten, muss man Vanadinsäure in einem Alkali-Sulfhydrat auflösen, oder die Auflösung eines neutralen vanadinsauren Alkali's durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen, und alsdann das Vanadinsulfid durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Die Farbe des Niederschlags ist braun, aber viel weniger dunkel als die des vorhergehenden Sulfids, und dabei ist es sonderbar, dass sich bei dem Zusatz von Säure eine weit gröfsere Menge des Vanadinsulfids im Entstehungszustande zersetzt, als es unter denselben Umständen mit dem vorhergehenden Sulfid der Fall ist. Das Vanadinsulfid kann getrocknet und ohne Veränderung aufbewahrt werden. Es sieht schwarz aus, sein Pulver aber ist braun. Bei erhöhter Temperatur giebt es Schwefel und verwandelt sich in vanadiniges Sulfid. Es hat dieselben Auflösungsmittel, aber die Lösung hat eine dunklere Farbe, ähnlich dunklem Bier. Von Schwefelsäure wird es nicht zersetzt.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Vanadin . .	58,647 . .	1
Schwefel . .	41,353 . .	3

Atomgewicht: 1460,398 = VS^3 oder $\overset{'''}{V}$.

Phosphorvanadin. Das Vanadin kann in Phosphorgas bis zum Glühen erhitzt werden, ohne sich mit Phosphor zu verbinden; erhitzt man aber phosphorsaures Vanadinoxyd bis zum Weifsglühen in einem Kohlentiegel, so wird es zu Phosphorvanadin reducirt, welches auf diese Weise eine poröse graue' nicht geschmolzene Masse bildet, die durch Druck den Glanz von Graphit annimmt.

Die Verbindungen des Vanadins mit den *Salzbildern* folgen unter den Haloïdsalzen dieses Metalls.

Verbindungen des Vanadins mit den Metallen. Dieser Theil der Geschichte des Vanadins ist noch unerforscht. Ich habe im Allgemeinen gefunden, dass sich das Vanadin leicht mit anderen Metallen vereinigt; ich brauchte nur gewisse vanadinsaure Metalloxyde vor dem Löthrohre zu schmelzen, um sie zu Vanadin-Metallen zu reduciren; diese aber waren nicht geschmeidig. Bei den Arbeiten mit Vanadin in Platintiegeln vereinigt sich öfters das Platin oberflächlich mit Vanadin, ohne dass es dadurch weder seine Farbe, noch seinen Glanz verändert; erhitzt man es aber alsdann bis zum Rothglühen, so bedecken sich die legirten Theile mit einer Schicht von geschmolzener Vanadinsäure, welche die fernere Oxydation verhindert. Indem man einen solchen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, alsdann mit Kali wäscht, und dieses Verfahren 5- bis 6mal wiederholt, gelingt es, das Vanadin wieder wegzuschaffen. Durch Behandlung des Tiegels mit schmelzendem zweifach-schwefelsauren Kali, oder mit einem Gemenge von Borax und Salpeter, erreicht man nicht so vollkommen den Zweck. Uebrigens werden die Tiegel nicht weiter dadurch verdorben.

7. Molybdän. (*Molybdänum.*)

Das Molybdän ist im Jahre 1778 von Scheele in einem Mineral entdeckt worden, welches bis dahin, wegen seiner Aehnlichkeit mit Graphit, mit diesem verwechselt worden war, und dem er daher den griechischen Namen des Graphits, Molybdäna, gab. Es besteht aus Molybdän und Schwefel. Aufserdem findet sich dieses Metall auch noch im Gelbbleierz, welches molybdänsaures Bleioxyd ist. Die Reduction der Molybdänsäure zu Metall gehört indessen nicht Scheele, sondern einem andern schwedischen Chemiker Hjelm an, welcher viele Versuche darüber anstellte. Nach Hjelm ist das Molyb-

dän von Bucholz untersucht worden, dessen Arbeit darüber uns mit der Entdeckung des braunen und des blauen Molybdänoxyds bereicherte, und aufserdem zerstreute Beobachtungen enthielt, welche zeigten, dass noch Vieles näher zu ermitteln blieb, was ich durch eine ausführliche Untersuchung über die Verhältnisse dieses Metalls zu erforschen suchte, und die Resultate dieser Untersuchung machen die Hauptsache von dem Folgenden aus.

Das Molybdän hat zum Sauerstoff geringe Verwandtschaft und ist leicht zu reduciren. Seine Oxyde, in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt, werden bei starker Glühhitze vollkommen und durch die ganze Masse zu Molybdänmetall reducirt, aber dieses ist äufserst strengflüssig. Wird geschmolzenes saures molybdänsaures Kali in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gegossen, und derselbe dann vor dem Gebläse erhitzt, so erhält man einen porösen Regulus, welcher da, wo er die Kohle berührte, so wie auch auf der innern Seite aller Blasenräume, matt weifs und metallisch ist, ähnlich weifs gesottenem Silber. Inwendig ist er grau. Sowohl Hjelm als Bucholz glückte es, Molybdän in halbgeflossenem Zustande zu erhalten, und letzterer erhielt sogar abgerundete, kugelförmige Körner von $\frac{1}{4}$ Loth Gewicht. In diesem Zustande ist das Molybdän silberweifs, mattem Silber ähnlich; es kann aber polirt werden. Bucholz fand sein spec. Gewicht von 8,615 bis 8,636. Das geschmolzene Molybdän ist im Bruche dicht, lässt sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es berstet, und erhält sich in der Luft unverändert.

Zu chemischem Behuf, wobei der Zusammenhang und geschmolzene Zustand des Metalls unwesentlich sind, erhält man es am besten durch Reduction der Säure oder des Oxyds mittelst Wasserstoffgas, wobei man leicht einige Unzen Molybdän auf einmal reduciren kann. Man legt Molybdänoxyd oder Molybdänsäure in ein Porzellanrohr, und leitet, über Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas darüber, während das Rohr zum Weifsglühen erhitzt wird. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, so wird die Operation abgebrochen und das Metall in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten gelassen. Man erhält dann das Molybdän in Gestalt eines aschgrauen Metallpulvers, welches Politur annimmt, die Elektricität leitet und von der Luft nicht verändert wird.

Seine spec. Wärme ist nach Regnault = 0,07218, nach Dulong und Petit = 0,0659. — Das Molybdän wird auch vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Hülfe von kohlensaurem Natron reducirt.

Wird Molybdän in offenen Gefäfsen zum anfangenden Glühen erhitzt, so oxydirt es sich zu braunem Oxyd, und wenn die Hitze bei braunem Glühen lange anhält, so wird es, nach Bucholz, endlich blau. Bei einer noch höheren Temperatur oxydirt es sich zu Säure, wobei es glimmt, raucht und auf der Oberfläche krystallisirte Molybdänsäure absetzt. Das Molybdän wird nicht von verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; in concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich mit Entwickelung von schwefliger Säure zu einer braunen Masse auf; von Salpetersäure wird es oxydirt und zu salpetersaurem Molybdänoxyd aufgelöst, wenn das Metall im Ueberschuss ist; ist aber die Säure im Ueberschuss, so bildet sich Molybdänsäure, welche sich absetzt. Von Königswasser wird es mit Leichtigkeit aufgelöst. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat aufgelöst, und selbst im Schmelzen wird es dadurch nur sehr schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwickelung oxydirt. Durch Salpeter wird es mit Heftigkeit oxydirt.

Das Atom des Molybdäns wiegt 598,520 und wird durch Mo ausgedrückt.

Sauerstoff-Verbindungen des Molybdäns. Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: zwei Oxyde, welche Salzbasen sind, und eine Säure.

1. *Molybdänoxydul* wird erhalten, wenn ein molybdänsaures Salz in wenig Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, bis dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit destillirtem Zink digerirt wird. Letzteres oxydirt sich dann auf Kosten der Molybdänsäure, und die Flüssigkeit wird zuerst blau, dann rothbraun und endlich schwarz, worauf sie, neben Chlorzink, ein Chlormolybdän enthält, aus welchem Alkali eine schwarze, flockige Materie fällt, welche Molybdänoxydulhydrat ist. Wenn das Zink lange auf die Flüssigkeit wirkt, so fällt es zuletzt Oxydhydrat aus, und die Flüssigkeit enthält dann nur Chlorzink. Man trennt das Oxydul vom Zinkoxyde dadurch, dass die Flüssigkeit zuerst mit der Menge kaustischen Ammoniaks gefällt wird, welche ungefähr zur Ausfällung des

Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Oxydul wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser mehrere Male ausgewaschen, um das Zinkoxyd, welches anhängen könnte, wegzunehmen, hierauf wird es mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filtrum genommen ist, schwarz, fängt aber während des Auswaschens an, heller und bräunlich zu werden, was von einer anfangenden höheren Oxydation herrührt. Wird es unter Wasser in einem offenen Gefäfse aufbewahrt, so wird die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun.

Das Zinkoxyd hängt dem Molybdänoxydul sehr hartnäckig an; man kann dieses aber ganz zinkfrei erhalten, wenn ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure versetzt und mit einem Amalgam von Kalium geschüttelt wird, welches wenig Kalium enthält, so dass es nicht zu schnell zersetzt wird, worauf dann die schwarze Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Man kann die geschmolzene oder krystallinische Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Oxydul reduciren, ohne dass sie in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird; aber hierzu ist dann eine längere Einwirkung erforderlich. Das Molybdänoxydul behält dann die schuppige Form der Säure bei, wird schwarz und sieht im Sonnenlichte dunkel messinggelb aus. Wird es auf's Filtrum genommen und gewaschen, so wird es sogleich rothbraun oder dunkel purpurfarben und beim Trocknen blau. Diese schnelle Oxydation ist bemerkenswerth, da sich das durch Ammoniak gefällte Oxydulhydrat nur sehr langsam oxydirt. Vermuthlich rührt dies daher, dass das reducirte Molybdänoxydul kein Wasser enthält, oder dass es die Form der Säure beibehält, wobei die durch den abgeschiedenen Sauerstoff entstandenen Räume offen stehen und dadurch eine schnellere Verbindung unterstützen. Ein kleiner Theil des zu Oxydul Reducirten löst sich mit dem Zink in der zugesetzten Säure auf. — Wird Molybdänmetall mit einem gleichen Gewichte von Molybdänoxyd vermischt und in einem verschlossenen Gefäfse erhitzt, so scheint das Gemenge völlig unverändert geblieben zu sein, und beide scheinen nicht auf einander zu wirken.

Das Molybdänoxydulhydrat ist in Säuren schwer auflöslich. Die Auflösung ist fast schwarz und undurchsichtig, wenn sie nicht mehr verdünnt ist. Sie schmeckt rein zusammenziehend, ohne Metallgeschmack, wenn sie zinkfrei ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Molybdänoxydulhydrat im luftleeren Raume langsam erhitzt, so lässt es langsam sein Wasser entweichen; wird das übrigbleibende Oxydul, nachdem alles Wasser völlig entwichen ist, im leeren Raume zum anfangenden Glühen erhitzt, so fängt es Feuer und zeigt eine lebhafte, funkelnde Verbrennung, worauf das Oxydul mit einer pechschwarzen Farbe zurückbleibt. Es ist nun nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt schwach, mit Hinterlassung von Molybdänoxyd. Das mit Zink reducirte Oxydul bringt nicht diese Feuererscheinung hervor, was von dem Zinkoxyd herzurühren scheint, womit es verbunden ist, und welches das Ammoniak nicht auszuziehen vermag. Weder in kaustischem Alkali, noch in kohlensauren fixen Alkalien, ist das Oxydul auflöslich. Dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn es damit aus seiner Auflösung in einer Säure gefällt und das kohlensaure Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt wird. Aus dieser Auflösung wird es wieder durch Kochen gefällt.

Das Molybdänoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän . .	85,69 . .	1
Sauerstoff . .	14,31 . .	1

Atomgewicht: 698,520 = MoO oder $\dot{M}o$.

2. *Molybdänoxyd.* Bucholz erhielt dasselbe, als er molybdänsaures Ammoniak in einen hessischen Tiegel einstampfte und es darin, wohl bedeckt, einer durch das Gebläse unterhaltenen, starken Hitze aussetzte. Das Oxyd bildet sich dann durch Reduction der Säure, auf Kosten des Wasserstoffs im Ammoniak, es backt durch die Hitze zusammen und bildet krystallinische, metallglänzende, dunkel kupferfarbene Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. Dieses Oxyd enthält indessen eine Einmengung von Molybdänsäure, was daher kommt, dass ein Theil des Salzes sein Ammoniak ohne Zersetzung verliert. — Am leichtesten und in gröfster Menge erhält man das Oxyd, wenn trockenes molybdänsaures Natron, welches, unbeschadet der Operation, einen Ueberschuss von Natron enthalten kann,

sehr wohl mit fein geriebenem Salmiak vermischt und in einem bedeckten Platintiegel schnell erhitzt wird, bis sich kein Salmiakrauch mehr entwickelt. Man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, übergiefst die erkaltete Masse mit Wasser, welches Kochsalz auflöst und ein braunes, fast schwarzes Pulver zurücklässt, welches hierauf mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali, zur Abscheidung der möglicherweise anhängenden Molybdänsäure, gekocht, abfiltrirt und ausgewaschen wird. Es stellt nun ein feines, schwarzes Pulver dar, welches nach dem Trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarben und glänzend erscheint. — Das auf diese Weise erhaltene Oxyd ist in Säuren unauflöslich. Concentrirte Schwefelsäure und saures weinsaures Kali lösen gewöhnlich in der Digestion eine geringe Spur davon auf; nachdem diese aber aufgenommen ist, wird nichts mehr von dem Uebrigen aufgelöst, wie lange man sie auch zusammen digeriren mag. Salpetersäure verwandelt es in Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Auch wird es nicht auf nassem Wege von kaustischem Kali aufgelöst oder oxydirt.

Das Molybdänoxyd kann auch auf nassem Wege erhalten werden, und bildet dann ein Hydrat; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren zu Salzen, und hat Charaktere, welche sich an dem geglühten Oxyd nicht entdecken lassen. Das Hydrat kann auf mehrfache Weise erhalten werden: 1) Wenn eine concentrirte Auflösung von Molybdänsäure in einer anderen Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, mit Pulver von Molybdänmetall digerirt wird, bis dass die Flüssigkeit, welche sich erst blau färbt, eine tief dunkelrothe Farbe angenommen hat, worauf das Hydrat mit Ammoniak ausgefällt werden kann. 2) Wenn Molybdänchlorid, welches man erhält, wenn man trockenes Chlorgas über Molybdänmetall leitet, in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wird; und 3) wenn Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und mit Kupfer digerirt wird, bis dass alle Molybdänsäure aufgelöst ist. Die Auflösung ist dunkelroth und wird mit Ammoniak gefällt, welches in so grofsen Ueberschuss zugesetzt wird, dass es das Kupferoxyd aufgelöst behält. Das gefällte Hydrat muss mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Das Molybdänoxydhydrat ist rostroth und dem durch kaustisches Ammoniak gefällten Eisenoxyd so ähnlich, dass man

sie dem blofsen Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Man kann zu den neutralen Auflösungen des Molybdänoxyds in Säuren lange Alkali zusetzen, ehe der Niederschlag, welcher sich sogleich zeigt, aufhört, sich wieder aufzulösen. Dies rührt davon her, dass das Hydrat in Wasser auflöslich ist, und dass es sich nicht eher niederschlägt, als bis die Flüssigkeit mit einer gewissen Menge Salz vermischt ist, welches jenes aus der Auflösung verdrängt. Mit einigen Säuren scheint es auch auflösliche basische Salze zu geben. Wenn man das Hydrat auf dem Filtrum wäscht, so fängt das Waschwasser bald an, sich gelb zu färben, was immer mehr zunimmt, bis dass endlich das Hydrat gänzlich aufgelöst und mitgeführt wird. Es wird wieder gefällt, wenn die Auflösung in die zuerst durchgegangene salzhaltige Flüssigkeit kommt. Man muss es deshalb mit einer Auflösung von Salmiak waschen und diesen dann mit Alkohol wegspülen. Es löst sich zwar auch etwas in diesem auf, aber doch bei weitem nicht so wie im Wasser. Man trocknet es dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume, weil es sonst während des Trocknens leicht blau wird, wenigstens äufserlich. Lässt man das noch feuchte Hydrat auf Löschpapier an der Luft liegen, so wird es, in dem Mafse, als sich die Flüssigkeit in das Papier zieht, auf der Oberfläche glänzend, wie ein Pflanzenextract, welches zu zerfliefsen anfängt, und nimmt dabei zugleich eine dunklere Farbe an. Dieser Umstand beruht wirklich auf einer anfangenden, von einer höheren Oxydation begleiteten Zerfliefsung, wobei eine blaue und auflöslichere Verbindung gebildet wird; übergiefst man das so veränderte Hydrat mit Wasser, so zieht dieses zuerst die blaue aus und man erhält eine grüne Auflösung; giefst man diese ab, so löst sich dann das Hydrat mit rother Farbe in Wasser auf. Es bedarf viel Wasser zur Auflösung, und die völlig gesättigte Auflösung ist dunkelroth. Wird sie in verschlossenen Gefäfsen einige Zeit, z. B. 3 bis 4 Wochen lang, aufbewahrt, so gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Wird diese Auflösung mit einer Auflösung von Salmiak vermischt, so wird das Hydrat vollkommen ausgefällt. Die Auflösung des Hydrats in Wasser röthet das Lackmuspapier, und diese Eigenschaft rührt nicht von einer fremden, mit aufgelösten, Säure her; denn wenn das Hydrat mit Salmiak gefällt wird, so verliert die Auflösung die Eigen-

schaft, das Lackmuspapier zu röthen, während der Niederschlag dieselbe beibehält. Die Auflösung des Hydrats hat einen schwachen, gelinde zusammenziehenden und hintennach etwas metallischen Geschmack. Dem freiwilligen Verdampfen überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann ohne wesentliche Farbeveränderung ein, ausgenommen an den Rändern, wo sie blau oder grün wird. Das trockene Hydrat ist dunkelbraun, fast schwarz. Es ist nicht mehr in Wasser auflöslich, und die blau gewordenen Theile werden davon ausgezogen. Das trockene Hydrat giebt beim Erhitzen im luftleeren Raume sein Wasser ab, und es bleibt wasserfreies braunes Oxyd zurück. Ungeachtet der Eigenschaft des Hydrats, das Lackmuspapier zu röthen, besitzt es doch keine von den, die Säure auszeichnenden Eigenschaften. Es wird nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Dagegen löst es sich, gleich verschiedenen Erden und Metalloxyden, in kohlensaurem Alkali auf. Ist das Hydrat einmal gefällt, so wird es nur in sehr geringer Menge von dem kohlensauren Alkali aufgelöst; wird aber ein Molybdänoxyd-Salz mit kohlensaurem Alkali im Ueberschuss gefällt, so wird die ganze Quantität des Niederschlags aufgelöst. Es ist hierbei nicht ein kohlensaures Salz, welches aufgelöst wird, denn das Oxyd verbindet sich nicht mit dieser Säure. Bicarbonat löst viel mehr als das einfache Salz auf, und wenn die mit ersterem gebildete Auflösung gekocht wird, so wird ein Theil des Aufgelösten gefällt. Die Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wird durch Kochen vollkommen gefällt. Das Gefällte ist schwerer und heller gelb, als das mit kaustischem Ammoniak Gefällte, aber beim Auswaschen löst es sich wie dieses auf.

Lässt man eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlensaurem Alkali in einem offenen Gefäfse stehen, so verliert sie allmälig ihre Farbe und verwandelt sich in molybdänsaures Salz. Die Salze des Molybdänoxyds mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande rostroth, aber in wasserfreiem sind sie fast schwarz, einige metallglänzend.

Das Molybdänoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän . .	74,95 . .	1
Sauerstoff . .	25,05 . .	2

Atomgewicht: 798,520 = MoO^2 oder $\ddot{Mo}$.

3. *Molybdänsäure.* Diese wird aus dem, im Mineralreiche vorkommenden Schwefelmolybdän bereitet, welches so fein als möglich gepulvert und in einem umliegenden Tiegel so lange geröstet wird, als es noch nach schwefliger Säure riecht. Die Temperatur darf nicht höher als bis zum anfangenden Glühen gehen. Man erhält dann eine unreine Molybdänsäure in Gestalt eines schmutzig-gelben Pulvers. Sie wird durch Auflösung in kaustischem Ammoniak, Filtriren und Abdampfung der Auflösung gereinigt, wobei sich noch fremde Materien absetzen. Die Auflösung wird von Neuem filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Wenn man sie zum Erkalten hinstellt, wird noch etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt, weil sich ein Theil davon während des Abdampfens verflüchtigt hat. Das krystallisirte Salz wird dann gelinde in einem offenen Tiegel mit der Vorsicht erhitzt, dass die Masse nicht schmilzt; hierdurch wird das Ammoniak ausgetrieben und die Säure bleibt rein zurück.

Die beste Art, die Säure rein zu erhalten, besteht indessen darin, dass man Molybdänoxyd mit Salpetersäure oxydirt, wobei man den Ueberschuss von Salpetersäure abraucht und den Rückstand gelinde glüht.

In diesem Zustande ist die Molybdänsäure eine weifse, leichte, poröse Masse, welche in Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Krystallschuppen zertheilt. Wird sie zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; nach dem Erkalten ist sie blass strohgelb und krystallinisch, so dass sie sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen theilt. Ihr spec. Gewicht ist 3,49. Eine geringe Einmengung von Alkalien vermehrt die Leichtflüssigkeit der Säure. In bedeckten Gefäfsen erhitzt, verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen. In offenen Gefäfsen dagegen raucht sie und sublimirt sich schon bei der Temperatur, wobei sie schmilzt, und ihre Oberfläche bekleidet sich mit Krystallschuppen von sublimirter Säure. Am besten erhält man die Säure sublimirt, wenn sie in einem Platintiegel erhitzt wird, welcher mit einem einwärts gebogenen Deckel bedeckt ist, in welchem man beständig Wasser erhält. Durch den, durch die Abkühlung auf dem Deckel in dem Tiegel unterhaltenen Luftstrom bilden sich eine Menge Krystallschuppen, welche sich an den Wänden des Tiegels

ansammeln. Die sublimirte Molybdänsäure bildet farblose, durchsichtige Blätter oder Schuppen.

Die Molybdänsäure ist in geringem Grade in Wasser auflöslich, welches davon die Eigenschaft erhält, Lackmus zu röthen und schwach metallisch zu schmecken. Das Wasser nimmt indess nicht mehr als $\frac{1}{570}$ seines Gewichts davon auf. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser; die Säure, welche sich aus Salpetersäure absetzt, wenn Molybdän oder dessen Oxyd darin aufgelöst werden, enthält nur eine geringe Menge Feuchtigkeit, welche ihr nicht chemisch anzugehören scheint. Vor dem Glühen ist sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie eigene Verbindungen giebt, worin sie gewissermaſsen die Rolle einer Basis spielt. Diese Verbindungen sind im Uebrigen wenig bekannt. Von zweifach-weinsaurem Kali wird auch die zuvor geschmolzene Säure durch Kochen mit Wasser aufgelöst.

Die Molybdänsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän . . .	66,61 . .	1
Sauerstoff	33,39 . .	3

Atomgewicht 898,52 = MoO^3 oder $\dddot{M}o$. Sie hat groſse Neigung mit stärkeren Basen saure Salze zu bilden.

Molybdänsaures Molybdänoxyd. Gleichwie die vorhergehenden Metalle, giebt auch die Molybdänsäure Verbindungen mit dem Molybdänoxyd, von denen eine schön blau und die andere schön grün ist. Bucholz entdeckte, dass, wenn Molybdänmetall mit 2 Thln. Molybdänsäure zusammengerieben und dann einige Zeit lang mit Wasser gekocht werde, eine blaue Auflösung entstehe, welche er als eine eigene Oxydationsstufe betrachtete, und welcher er den Namen molybdänige Säure gab, weil die blaue Auflösung das Lackmuspapier röthete, und weil er sie mit Alkalien zu eigenen Salzen verbunden zu haben glaubte. Sie wird auch erhalten, wenn 3 Theile Molybdänoxyd und 4 Thle. Molybdänsäure lange mit Wasser zusammengerieben und dann gekocht werden. Die blaue Flüssigkeit wird über etwas metallischem Molybdän bei gelinder Wärme abgedampft und liefert eine extractartige blaue Masse. — Die beste Art, diese Verbindung in fester Form zu erhalten, ist, dass man in eine gesättigte, oder wenigstens nicht sehr verdünnte Auflösung von krystallisirtem zweifach-molyb-

dänsauren Ammoniak so lange eine Auflösung von Molybdänchlorid tropft, als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Die Salze verwechseln ihre Bestandtheile, man erhält Chlorammonium und molybdänsaures Molybdänoxd, welches als ein blaues Pulver gefällt wird. In Wasser ist es auflöslich, jedoch sehr schwer auflöslich in einer salzhaltigen Flüssigkeit. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche schwach blau durch's Filtrum geht, und auf demselben eine Materie zurücklässt, welche vollkommen Indigo gleicht. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Chlorid, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit grün. Der blaue Niederschlag wird mit Salmiakwasser gewaschen, worin er unauflöslich ist. Wäscht man nachher den Salmiak mit reinem Wasser weg, so löst sich ein Theil des Pulvers darin auf, und die durchgehende Flüssigkeit ist so tief blau, dass sie undurchsichtig ist. Nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag in kochendem Wasser aufgelöst, welches ihn in gröfserer Menge als kaltes Wasser aufnimmt, und ohne dass er sich nachher ausscheidet. Er ist auch in Alkohol auflöslich. Will man ihn in trockener Gestalt aufbewahren, so lässt man das Pulver, nach Auswaschung des Salmiaks, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen, wobei es sich nicht höher oxydirt und nicht seine Eigenschaft, wiederum in Wasser auflöslich zu sein, verliert. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt es Wasser ab und bildet nach dem Erkalten eine dunkelbraun-blaue Substanz, welche sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die Auflösung der blauen Verbindung in Wasser röthet das Lackmuspapier, schmeckt kaum säuerlich, zusammenziehend und hintennach metallisch. An der Luft oxydirt sie sich nicht höher, oder es geschieht dieses wenigstens nur ganz langsam. Beim Abdampfen in der Wärme geschieht dies schneller. Löst man Salmiak in der blauen Flüssigkeit auf, so wird die blaue Verbindung wieder ausgefällt, und wenn die Menge des zugesetzten Salmiaks hinreichend ist, so wird die Flüssigkeit fast farblos. Die blaue Verbindung wird von Säuren aufgelöst, und bildet damit schön dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrupdicke, extractartige, dunkelblaue Massen geben, die an der Luft, zumal in der Wärme, allmälig ihre Farbe verlieren. Dass dieselben chemische Verbindungen mit den Säuren sind, scheint daraus hervorzugehen, dass einige derselben nicht von Salmiak gefällt werden. Von den

Alkalien wird die blaue Verbindung zersetzt, sie verliert sogleich ihre Farbe, es wird Molybdänoxydhydrat gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt ein molybdänsaures Salz zurück. In sehr verdünnter Auflösung erhält sich die blaue Farbe bei Zusatz eines Alkali's, was wohl die Veranlassung zur Annahme der blauen molybdänigsauren Salze gegeben haben mag, deren Bucholz erwähnt. Dieses Verhalten zu den Alkalien setzt es aufser Zweifel, dass diese Verbindung molybdänsaures Molybdänoxyd ist. Aeltere Chemiker geben an, dass molybdänsaures Zinnoxydul, welches sie blauen Carmin nannten, eine blaue Farbe habe. Dies ist indess unrichtig, und man sieht nun, dass ein Zinnoxydulsalz, indem es sich auf Kosten der Molybdänsäure zu Oxydsalz oxydirt, molybdänsaures Molybdänoxyd hervorbringt, und dass folglich der blaue Carmin ein zusammengefälltes Gemenge von molybdänsaurem Zinnoxyd und molybdänsaurem Molybdänoxyd sein muss, in welchem die weifse Farbe des ersteren die dunklere blaue des letzteren heller macht. Es glückt mittelst Zinnbeize, das molybdänsaure Molybdänoxyd als Farbestoff auf Wolle und Seide zu befestigen. Letztere erhält davon eine schöne Farbe, welche aber nicht tiefer als mittelblau wird. Man könnte sich von der Anwendung dieser blauen Farbe zum Grünfärben der Seide Nutzen versprechen, wenn das Material in gröfserer Menge erhalten werden könnte. Die blaue Verbindung besteht aus 1 Atom Molybdänoxyd (17 Proc.), verbunden mit 4 Atomen Molybdänsäure (83 Proc.), und ist zweifach-molybdänsaures Molybdänoxyd $= \ddot{M}o\dddot{M}o^4$.

Die Molybdänsäure scheint sich mit dem Oxyd in einem noch gröfseren Verhältnisse verbinden zu können. Wenn man in einer salzhaltigen blauen Flüssigkeit, welche Molybdänoxyd im Ueberschuss enthält, dieses mit kaustischem Ammoniak fällt, so erhält man einen schmutzig-grünen Niederschlag, welcher mit Salmiakwasser gewaschen werden kann, welcher aber von reinem Wasser auf die Weise zersetzt wird, dass dieses molybdänsaures Molybdänoxyd auszieht und das Hydrat mit seiner natürlichen Farbe zurücklässt. Digerirt man ein Gemenge von Molybdänsäure und Molybdänmetall mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefäfse, so erhält man zuerst eine blaue Flüssigkeit, welche nach mehrtägig fortgesetzter Digestion grün wird und sich nicht weiter verändert. Diese Flüs-

sigkeit scheint eine Auflösung der eben erwähnten Verbindung mit weniger Säure zu sein, welche dann 1 Atom Oxyd und 2 Atome Säure enthält, d. h. neutrales molybdänsaures Molybdänoxyd = $\ddot{Mo}\dddot{Mo}^2$, und welche wahrscheinlich am besten erhalten wird, wenn man neutrales molybdänsaures Kali ($\dot{K}\dddot{Mo}$) in eine Lösung von einem ebenfalls neutralen Molybdänoxydsalz oder in eine Lösung von Molybdänchlorid tropft. Wird ein Alkali zugesetzt, so wird die Flüssigkeit rein gelb, aber es fällt nichts, weil der Salzgehalt darin unzureichend ist, um das aufgelöste Oxydhydrat zu fällen. Wird die grüne Flüssigkeit mit Salmiakpulver vermischt, so fällt die grüne Verbindung nieder. Auch aus der gelben, mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit fällt Salmiak, ungeachtet der Gegenwart des Ammoniaks, die grüne Verbindung.

Schwefelmolybdän. Man kennt vom Molybdän drei Schwefelungsstufen, ein Sulfuret und zwei Sulfide.

1. *Molybdänbisulfuret;* es ist das im Mineralreiche vorkommende sogenannte Molybdän. Es findet sich ziemlich oft im Granit, aber selten in einiger Menge angesammelt. Man trifft es an sehr vielen Punkten in Schweden; man hat es selbst innerhalb Stockholm gefunden. Es bildet krystallinische, bleigraue, metallglänzende, aus biegsamen Blättern zusammengesetzte Massen; fühlt sich fett an und schreibt auf Papier wie Graphit, giebt aber auf Porzellan einen dunkelgrünen Strich. Specif. Gewicht von 4,138 bis 4,569. In verschlossenen Gefäfsen schmilzt es nicht, und verändert sich nicht bei höherer Temperatur. Im Kochen löst es sich, mit Entwickelung von schwefliger Säure in Schwefelsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf. Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, dagegen wird es von Königswasser aufgelöst. Von kaustischem Alkali wird es im Kochen wenig angegriffen, aber durch Schmelzen damit entsteht eine Verbindung, welche sich mit brauner Farbe in Wasser auflöst, wobei sich aber das Verhältniss zwischen Schwefel und Metall verändert hat.

Das Molybdänbisulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän . .	59,80 . . .	1
Schwefel . . .	40,20	2

Atomgewicht: 1000,85 = MoS^2 oder $\acute{\acute{M}}o$. Es ist wahrscheinlich, dass das Molybdän auch ein einfaches Sulfuret = MoS

oder $\overset{\prime}{\mathrm{Mo}}$ habe, und dass dieses erhalten werden kann, wenn man ein Molybdänoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, was aber noch nicht untersucht ist.

2. *Molybdänsulfid.* Es entsteht durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung eines molybdänsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff und nachherige Fällung durch eine im Ueberschusse zugesetzte Säure. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, beim Trocknen schwarz, und zugleich etwas sauer werdend. Auf Porzellan giebt er einen schwarzbraunen Strich. Bei der Destillation giebt er Schwefel und verwandelt sich in Molybdänbisulfuret. In kaustischen Alkalien schwierig auflösbar, leichter im Einfach-Schwefelkalium oder in Sulfhydraten, jedoch ohne Hülfe von Wärme nur langsam. Man kann diese Schwefelungsstufe erhalten, wenn Molybdänsäure in einem Sulfhydrat aufgelöst, und dann durch eine Säure gefällt wird; man erhält sie dann aber leicht mit Schwefel oder Molybdänsäure vermischt. Eine Auflösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und eine blaue Auflösung, welche nachher grün wird und endlich gewöhnliches graues Schwefelmolybdän absetzt. Feuchte Molybdänsäure wird von Schwefelwasserstoffgas erst blau und dann schwarz.

Das Molybdänsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän . . .	49,79 . .	1
Schwefel	50,21 . .	3

Atomgewicht: 1202,015 $= MoS^3 = \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Mo}}$.

3. *Molybdänübersulfid.* Um es zu erhalten, bereitet man sich eine Auflösung von Kalium-Sulfomolybdat (eine Auflösung von Molybdänsulfid in Schwefelkalium), und sättigt diese genau mit Molybdänsulfid, oder besser kocht sie lange mit einem Ueberschusse desselben. Hierbei trübt sich die Auflösung und setzt ein schwarzes Pulver ab, welches auf das Filtrum genommen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Durchgehende, mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, nicht mehr einen schwarzbraunen, sondern einen rothen Niederschlag giebt. Dann wird die Masse im Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, welches tief roth gefärbt durchläuft, und wenn es nichts mehr auflöst, wird das Durchgegangene mit im Ueberschusse zugesetzter Chlorwasserstoffsäure

gefällt. Es entsteht dann ein dunkelrother, durchscheinender, voluminöser Niederschlag, der auf's Filtrum genommen und gewaschen wird. Dieses Sulfid schrumpft beim Trocknen sehr ein, wird grau und metallglänzend, und giebt ein zimmetbraunes Pulver. Es bildet sich dadurch, dass beim Kochen in der Flüssigkeit ein schwerauflösliches Salz von einer höheren Schwefelungsstufe (ein Uebersulfomolybdat) und graues Schwefelmolybdän entstehen, welche zusammen ausgefällt werden. Kaltes Wasser löst von dem gefällten Salze wenig oder nichts auf, aber kochendes löst es leicht auf, und die Säure scheidet daraus Schwefelmolybdän ab.

Das Molybdänübersulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Molybdän	42,65	1
Schwefel	57,35	4

Atomgewicht: 1903,18 $= MoS^4 = \overset{\prime\prime\prime}{Mo}$. — In den drei Schwefelungsstufen des Molybdäns verhalten sich also die Schwefelmengen unter einander wie 2, 3 und 4. Die beiden Sulfide bilden mit den Schwefelbasen eigenthümliche Salze. Die Verbindungen des Molybdäns mit den *Salzbildern* werden bei den Haloïdsalzen dieses Metalls abgehandelt.

Vom Molybdän hat man noch keine technische Anwendung gemacht. C. G. Gmelin hat gefunden, dass es auf den lebenden thierischen Organismus giftige Wirkungen äufsert, jedoch nur in geringerem Grade.

8. Wolfram. (*Wolframium.*)

Das Wolfram findet sich in mehreren Mineralien; die am häufigsten vorkommenden sind der Tungstein (Schwerstein), welcher aus wolframsaurer Kalkerde besteht, und der Wolfram, welcher ein Doppelsalz von wolframigsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul ist. Scheele fand zuerst, dass der Tungstein eine eigene Säure enthalte, die er Tungsteinsäure nannte; Bergman vermuthete, dass sie eine Metallsäure sei, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu Metall. Dasselbe erhielt anfangs den Namen Tungsteinmetall, wurde aber später nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden worden war, Wolfram genannt *).

*) Zu Scheele's Andenken wird es von einigen Chemikern Scheel

Aehnlich, wie es bei Chrom und Molybdän der Fall ist, lässt sich zwar das Wolfram aus seinen Oxyden leicht reduciren, aber zufolge seiner grofsen Strengflüssigkeit erfordert es bei seiner Reduction eine aufserordentlich heftige Hitze, um in geschmolzenen Metallkörnern erhalten zu werden. Vor dem Löthrohre erhält man es auf dieselbe Weise, wie Molybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Die Wolframsäure kann bei einer hinlänglich erhöhten Temperatur reducirt werden, wenn ein durch Chlorcalcium getrockneter Strom von Wasserstoffgas so lange darüber geleitet wird, als sich noch Wasser bildet. Die Temperatur braucht hierzu nicht höher zu sein, als sie von Glasgefäfsen ausgehalten wird. Das Metall wird dann in Gestalt eines dunkelgrauen, schweren Pulvers erhalten, welches eisengrauen, metallischen Strich annimmt. Wendet man zur Reduction saures wolframsaures Kali statt reiner Wolframsäure an, so wird die überschüssige Säure sehr leicht vom Wasserstoffgas reducirt, und zieht man dann das neutrale Salz mit Wasser aus, so bleibt das Metall mit hellerer Farbe und mehr Glanz zurück, als wenn die Säure allein angewandt wird, was gewiss eine Folge der einem Fluss ähnlichen Wirkung des neutralen Salzes ist. Aus einer Auflösung von wolframsaurem Ammoniak hat es Klaproth mit Zink reducirt, und als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das durch Reduction mit Kohle erhaltene, zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dass es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platin, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,03636, nach Dulong und Petit = 0,035. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallisch-glänzenden Farbe an. Im pulverförmigen Zustande bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt.

(*Scheelium*) genannt; allein da sowohl dieser Name der schwedischen Sprache weniger gut anzueignen ist, als auch die Unsterblichkeit unseres Landsmannes keiner solchen Stütze bedarf, so habe auch ich dem Namen Wolfram den Vorzug gegeben.

Das Atom des Wolframs wiegt 1183,00 und wird mit W bezeichnet.

Oxydationsstufen des Wolframs. Man kennt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

1. *Das Wolframoxyd* wird erhalten, wenn man, in einer gelinde glühenden Röhre, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Bei dieser Operation wird die Säure zuerst blau und dann braun. Durch zu hohe Temperatur wird sie leicht zu Metall reducirt. Am vortheilhaftesten wird dieses Oxyd, nach Wöhler, auf folgende Art erhalten; das Mineral Wolfram wird fein gerieben, mit zweimal so viel kohlensaurem Kali vermischt und in einem Platintiegel geschmolzen; darauf wird die geschmolzene Masse in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung von den unaufgelösten Metalloxyden abfiltrirt, und dann mit einer Auflösung von 1⅓ Theilen Salmiak vermischt, damit zur Trockenheit abgeraucht, und endlich die Salzmasse in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Bei dieser Operation wird Chlorkalium und wolframsaures Ammoniak gebildet, welches letztere in der Hitze sich so zersetzt, dass Wasser, Stickgas und Wolframoxyd gebildet werden, wobei die Oxydation des Oxyds durch das geschmolzene, dasselbe umgebende, Chlorkalium verhindert wird. Die Salzmasse wird in Wasser aufgelöst und das Unaufgelöste, zur Entfernung von vielleicht nicht reducirter Säure, mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali digerirt. Das Oxyd wird hierauf wohl ausgewaschen und getrocknet. Es stellt so ein fast kohlenschwarzes Pulver dar.

Wiewohl die Wolframsäure im Glühen zu Metall reducirt wird, so kann man sie doch auch durch Wasserstoffgas zu Oxyd reduciren, wenn die Säure in einem Strome von diesem Gas kaum bis zum anfangenden Braunglühen erhitzt und in dieser Temperatur so lange erhalten wird, als sich noch Wasser bildet. Das so erhaltene Oxyd ist braun, und kann krystallinisch und metallglänzend erhalten werden, wenn man zu dieser Reduction solche krystallinische Wolframsäure nimmt, wie sie durch Zersetzung von krystallisirtem wolframsauren Ammoniak in einem offenen Gefäfse erhalten wird. Das Oxyd giebt dann durch Druck einen dunkel kupferfarbenen Strich. Wöhler hat gezeigt, dass es auf nassem Wege in kupferrothen, metallglänzenden Schuppen erhalten werden kann, wenn Wolf-

ramsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und Zink hinzugelegt wird, wobei sich die Wolframsäure allmälig in Oxyd verwandelt; solches Oxyd oxydirt sich aber, selbst unter der Flüssigkeit, bald wieder zu Säure, und kann nicht ohne augenblickliche Oxydation auf's Filtrum genommen und getrocknet werden. Auf nassem Wege wird es auch erhalten, wenn man Wolframchlorid mit Wasser vermischt, wodurch es zersetzt wird, indem sich Salzsäure in der Flüssigkeit auflöst und Wolframoxyd niederschlägt in Gestalt eines schön violettbraunen Niederschlags, der wenig Beständigkeit hat. Offenbar kommen hier, gleichwie bei dem Oxyd des Chroms, zwei isomerische Modificationen vor, von denen die eine, welche einer höheren Temperatur ausgesetzt war, indifferent ist, und die andere aber im hohen Grade eine Begierde zeigt, Verbindungen einzugehen. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass sowohl Wolfram als auch Molybdän verschiedene allotropische Zustände haben, in welchen sie die Modificationen α und β vom Kiesel und Chrom nachahmen. Das auf trockenem Wege bereitete Oxyd dagegen lässt sich unverändert aufbewahren. Noch weit unter der Glühhitze entzündet es sich und verglimmt, wie Zunder, zu Wolframsäure. Mit Säuren giebt es, so viel bekannt ist, keine Salze. Wird es mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt, so löst es sich mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu wolframsaurem Kali auf.

Wöhler hat eine sehr interessante Verbindung dieses Oxyds mit Natron entdeckt, welche erhalten wird, wenn man in schmelzendem wolframsauren Natron so viel Wolframsäure, als es aufzunehmen vermag, auflöst, und diese Masse dann in der Glühhitze mit Wasserstoffgas reducirt. Nach Ausziehung des unzersetzten neutralen Salzes mit Wasser, bleibt die neue Verbindung in Gestalt metallglänzender, goldgelber Schuppen und regelmäfsiger Würfel zurück, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit Gold haben. Diese Verbindung hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, noch alkalische Auflösungen zersetzen dieselbe. Nur von Fluorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. Auf trockenem Wege wird sie bei höherer Temperatur von Sauerstoffgas, Schwefel und Chlor zersetzt. Sie kann nicht durch unmittelbare Behandlung von Natron mit Wolframoxyd hervorgebracht werden; eben so wenig liefs sich eine entsprechende

Verbindung mit Kali oder einer der alkalischen Erden hervorbringen. Es ist gewiss ein ungewöhnliches Verhalten, dass eine Verbindung mit einem Alkali mit einer solchen Kraft der Einwirkung der stärksten Säuren widersteht, und dass ein Oxyd, welches sich unter anderen Verhältnissen so leicht höher oxydirt, sich hier auf nassem Wege der Salpetersäure und dem Chlor widersetzt. Dies ist dasselbe Verhalten, welches wir bei verschiedenen alkalihaltigen kieselsauren Verbindungen, z. B. beim Feldspath, Leucit, u. s. w. wiederfinden, und es hat in beiden Fällen vermuthlich einerlei Ursache, dass sich nämlich das Radical des elektronegativen Oxyds in einem allotropischen Zustande befindet, worin das Ganze gegen Reagentien indifferent wird, und aus welchem es nur durch den Einfluss von starken Reagentien und bei hohen Temperaturen zurückkehrt.

Im Uebrigen zeigt diese Verbindung, dass das Wolframoxyd die bestimmte Eigenschaft besitzt, sich als eine schwache Säure mit Basen zu vereinigen, was ferner noch durch die im Mineralreiche vorkommende Verbindung bestätigt wird, von der dieses Metall seinen Namen erhalten hat, und welche aus Eisenoxydul und Manganoxydul besteht, verbunden mit Wolframoxyd. Von dieser Seite betrachtet ist das Wolframoxyd eine Säure, und es muss den Namen *wolframige Säure* erhalten.

Das Wolframoxyd oder die wolframige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wolfram . . .	85,54 . .	1
Sauerstoff . .	14,46 . .	2

Atomgewicht 1383,0 = WO^2 oder $\ddot{W}$. Die Sättigungscapacität ist = 7,23 oder die Hälfte von dem Sauerstoffgehalte; und in diesem Sättigungsgrade ist es mit Eisen- und Manganoxydul in dem Mineral Wolfram vereinigt. Aber in der vorhin angeführten Verbindung mit Natron, die nach Wöhler aus 12,4 Procent Natron und 87,6 Procent wolframiger Säure besteht, ist die Sättigungscapacität nur ¼ von dem Sauerstoffgehalte, und sie ist zweifach-wolframigsaures Natron = $\dot{N}a\ddot{W}^2$.

2. *Die Wolframsäure* erhält man aus dem nach Wöhler's Vorschrift bereiteten Wolframoxyd, indem man es in offenen Gefäfsen verbrennt. Das Mineral Wolfram ist im All-

gemeinen das Material, aus welchem das Wolframmetall und die Säure desselben bereitet wird. Man zerreibt es zu einem feinen Pulver, mengt dasselbe mit einer gleichen Gewichtsmenge kohlensauren Kali's und mit seiner halben Gewichtsmenge Salpeters, und schmilzt das Gemenge in der Glühhitze zusammen. Die wolframige Säure darin oxydirt sich zu Wolframsäure, welche mit dem Alkali zusammentritt, während die Oxydule von Eisen und von Mangan in Oxyde verwandelt werden. Man löst dann das wolframsaure Alkali in Wasser auf, wobei die Oxyde ungelöst zurückbleiben. Besitzt die Lösung eine Farbe, so rührt diese von einer der Säuren des Mangans her, die durch Zusatz von ein wenig Alkohol und durch Kochen leicht zu Manganoxydhydrat reducirt wird, was sich niederschlägt. Es würde eine leichte Sache sein, die Wolframsäure aus dieser Lösung durch eine stärkere Säure niederzuschlagen, aber die Wolframsäure schlägt sich dadurch mit ein wenig Alkali in Gestalt eines Salzes mit grofsem Ueberschuss an Säure nieder, welches daraus nicht sicher ausgezogen werden kann. Es ist daher am besten, das überschüssige Alkali mit Salpetersäure zu sättigen und dann daraus die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul niederzuschlagen, worauf man den Niederschlag wohl auswäscht, trocknet und im Platintiegel glüht, wodurch sich die Base zersetzt und verflüchtigt, während die Säure rein zurückbleibt. Man kann auch Schwefelwasserstoffgas in die Lösung von wolframsaurem Kali bis zur völligen Sättigung leiten, wodurch sich das wolframsaure Salz in Kalium-Sulfowolframiat verwandelt. Die Lösung wird filtrirt, wenn sie sich getrübt hat, und das Wolframsulfid daraus durch eine Säure niedergeschlagen. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemischt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist, eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Die zurückbleibende Säure hält Schwefelsäure hartnäckig zurück, die mit völliger Sicherheit nicht eher weggeht, als bis man in den Tiegel, worin sie geglüht wird, ein Stück kohlensaures Ammoniak wirft und den Deckel darauf legt, so dass die Säure in dem Gas von kohlensaurem Ammoniak zum Glühen kommt, wodurch die Schwefelsäure wegge-

führt wird. Wird dann der Deckel abgenommen, so hat die Säure gewöhnlich einen schwachen Stich in's Braune, die Folge einer partiellen Reduction zu Oxyd, was sich aber sehr bald wieder in Säure verwandelt.

Besitzt man Tungstein (natürlichen wolframsauren Kalk), so braucht man ihn nur als feines Pulver mit verdünnter Salpetersäure zu digeriren, welche die Kalkerde auszieht und die Wolframsäure als ein schön gelbes Pulver zurücklässt, das man auswäscht und zur Entfernung von etwa noch unzersetztem Mineral in warmem Ammoniak auflöst. Durch Abdampfen der filtrirten Lösung erhält man krystallisirtes wolframsaures Ammoniak, welches beim Glühen an der Luft die Säure rein gelb zurücklässt. In strenger Hitze wird sie ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Sie erhält auch eine grüne Farbe, wenn sie eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 6,12. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien.

Nach Anthon erhält man wasserhaltige Wolframsäure, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von wolframsaurem Alkali erhitzt und mit ebenfalls warmer verdünnter Salpetersäure übersättigt. Dadurch entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber beim Erkalten scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, die man auf ein Filtrum nimmt, mit wenig Wasser abwäscht, und auf Löschpapier trocknet, wobei sie einschrumpft, gelbgrau, glänzend und durchsichtig wird. War sie nicht rein, so wird sie beim Trocknen dunkler und selbst schwarz erhalten. In diesem Zustande ist die Säure ein wenig löslich in Wasser, von dem 1000 Theile bei gewöhnlicher Temperatur 3 bis 5 und im Sieden $33\frac{1}{3}$ Theile Wolframsäure aufnehmen. Wenn die gelatinöse wasserhaltige Säure unter Wasser gelassen wird, so soll sie bald blau und das Wasser violett werden, was wohl das Vorhandensein eines fremden reducirenden Körpers auszuweisen scheint, bei den Versuchen, wo dies stattfindet. Ein Zusatz von ein wenig Chlor nimmt die Farbe weg.

Die Wolframsäure vereinigt sich, wie die Molybdänsäure, mit anderen Säuren, und spielt in diesen Verbindungen die Rolle einer Basis. Was darüber bekannt ist, soll bei den Salzen des Wolframs angeführt werden.

Die Wolframsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wolfram . .	79,77 . .	1
Sauerstoff . .	20,23 . .	3

Atomgewicht 1483,0 = WO^3 oder $\dddot{W}$. Ihre Sättigungscapacität ist 6,74 oder $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalte. Sie bildet sowohl neutrale als auch basische und saure Salze. Die gelatinöse wasserhaltige Säure besteht nach Anthon aus 86,83 Säure und 13,17 Wasser = $\dot{H}^3\dddot{W}$.

Wolframsaures Wolframoxyd. Wenn die Wolframsäure eine theilweise Reduction erleidet, so wird sie, wie die Molybdänsäure, blau, z. B. wenn Zink in eine saure wolframhaltige Flüssigkeit gesetzt, oder Wasserstoffgas bei gelinder Hitze über Wolframsäure geleitet, oder wenn wolframsaures Ammoniak in einer Retorte durch Destillation zersetzt wird. In letzterem Falle erhält man ein schön indigblaues Pulver, welches wolframsaures Wolframoxyd ist. An offener Luft verbrennt es zu Säure und nimmt dabei nur sehr wenig an Gewicht zu. Von kaustischem Alkali wird es langsam ohne Rückstand zu wolframsaurem Alkali aufgelöst, indem sich das Wolframoxyd auf Kosten der Luft bei Gegenwart des Alkali's oxydirt. Es ist schwierig, die blaue Verbindung frei von überschüssiger Säure zu erhalten. Malaguti giebt an, sie dadurch erhalten zu haben, dass er die Säure in einem passenden Gefäfse über der Flamme einer einfachen Spirituslampe bis zu einer Temperatur erhitzte, welche nahe bis zum Glühen ging, während Wasserstoffgas hineingeleitet wurde, so lange sich noch Wasser bildete. Sie wurde dadurch von constanter Zusammensetzung erhalten, nämlich bestehend aus 48,26 Procent Oxyd und 51,74 Procent Säure, was einem Atom von jedem entspricht = $\ddot{W}\dddot{W}$.

Wahrscheinlich giebt es noch eine Verbindung, welche eine grüne Farbe hat, und in welcher das Oxyd mit 2 oder vielleicht mit 4 Atomen Säure verbunden ist. Es verdient versucht zu werden, gleiche Atomgewichte von dem braunen Wolframchlorid und sowohl neutralem wolframsauren Kali als auch zweifach-wolframsaurem Kali innig zusammenzureiben, und das Gemenge dann mit Wasser zu behandeln. Wahrscheinlich können dadurch die Verbindungen $\ddot{W}\dddot{W}^2$ und $\ddot{W}\dddot{W}^4$ erhalten werden.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselsäure oder selbst Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umschmilzt. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Schwefelwolfram. Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure.

1. *Wolframsulfuret.* Man erhält es, wenn Wolframsäure, mit 6 Theilen Zinnober vermischt, in einen Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen andern Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weifsglühen erhitzt. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt, oder Schwefelwasserstoffgas in einer weifsglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Am leichtesten und einfachsten wird es aus Wolframsulfid erhalten, wenn man dieses in einem Destillationsgefäfse bis zum Glühen erhitzt. Es bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, lockeres Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen lässt.

Dieses Schwefelwolfram besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wolfram . . .	74,6 . .	1
Schwefel . . .	25,4 . .	2

Atomgewicht: 1585,33 $=$ WS^2 oder $\overset{\prime\prime}{W}$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich als wolframiges Sulfid mit Schwefelbasen vereinigt.

2. *Wolframsulfid.* Um es darzustellen, löst man Wolframsäure in einem Sulfhydrat auf, fällt die Auflösung durch eine im Ueberschuss zugesetzte Säure, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn. Dieses Sulfid hat eine leber-

braune Farbe; nach dem Trocknen ist es schwarz, bekommt aber durch Pulvern seine ursprüngliche Farbe wieder. Es ist in dem Grade in Wasser löslich, dass es sich beim Auswaschen beständig vermindert und das durchlaufende Wasser sich gelb färbt. Von kochendem Wasser wird es in bedeutender Menge mit bräunlich-gelber Farbe aufgelöst; aber durch Zusatz von Salmiak oder Säure kann der gröfste Theil des Sulfids wieder niedergeschlagen werden. Säuren machen es indessen nicht ganz unlöslich, denn wenn man es auch mit saurem Wasser auszuwaschen versucht, so läuft dieses doch stets gelb gefärbt durch. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird das Sulfid dichter und bekommt eine blauschwarze Farbe, ohne aber seine Löslichkeit in reinem Wasser zu verlieren. Lässt man eine Auflösung in kochendem Wasser durch Verdunsten sich concentriren, so trübt sie sich zuletzt und setzt an dem Rande eine durchsichtige gelbe, in der Mitte braunschwarze Masse ab, die beim Austrocknen zerspringt und ein grobes Pulver bildet, welches nun in Wasser nicht mehr so löslich ist als zuvor. Wird das Wolframsulfid in einer Retorte mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, aber in so geringer Menge, dass man es nicht von einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit dem Wolframsulfid ableiten kann. Wahrscheinlich rührt das Gas von einer auf Kosten des Wassers geschehenden Oxydation des Metalls her, welche Oxydation dem Bestreben der Wolframsäure, sich mit dem Wolframsulfid zu verbinden, zuzuschreiben ist. In der That scheint eine solche Verbindung zu bestehen; denn wenn man ein wolframsaures Salz (Oxywolframiat) mit einem Sulfowolframiat vermischt und man zu diesem Gemenge Salzsäure setzt, die nicht hinreicht, das Schwefelsalz zu zersetzen, welches am leichtesten zersetzt wird, so enthält der Niederschlag doch sowohl Wolframsäure als auch Wolframsulfid, ungeachtet von dem letzteren noch viel in der Lösung zurückbleibt. Die Farbe des Niederschlags ist blasser als die des reinen Sulfids, sie sticht in's Röthliche, und wird durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht dunkler.

Unterwirft man das Wolframsulfid der Destillation, so geht zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoffgas über, dann aber kommt Schwefel und in der Retorte bleibt Wolframsulfuret. Von Ammoniak und den feuerbeständigen kaustischen

Alkalien wird das Sulfid langsam aufgelöst; die Auflösungen sind, selbst wenn sie überschüssiges Alkali enthalten, dunkelbraun, und bekommen niemals die reine Farbe der Sulfowolframiate, welche man durch Zersetzung der Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoff erhält. Die kohlensauren Alkalien lösen das Wolframsulfid bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe auf, unter gleichzeitiger Bildung von zweifach-kohlensauren Salzen; erst beim Kochen entwickelt sich Kohlensäuregas. Die Sulfhydrate werden bei der Digestion mit diesem Sulfid zersetzt.

Das Wolframsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wolfram	66,22 . .	1
Schwefel . .	33,78 . .	3

Atomgewicht: 1786,495 = WS^3 oder $\overset{\prime\prime\prime}{W}$.

Eine dem Molybdänübersulfid entsprechende Schwefelungsstufe des Wolframs ist nicht bekannt. — Das *Phosphorwolfram* ist noch nicht näher untersucht.

Die Verbindungen des Wolframs mit den Salzbildern sollen bei den Salzen dieses Metalls angeführt werden.

Das Verhalten des Wolframs zum *Kohlenstoff* ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das durch Kohle reducirte Metall von Kohle bedeutend verunreinigt, und ein zu einem Korne zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt. Mit anderen Metallen lässt sich das Wolfram zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

C. G. Gmelin hat die Wirkungen des Wolframs auf den thierischen Organismus untersucht, und gefunden, dass es, auch als Säure, vollkommen unschädlich ist.

9. Tantal. (*Tantalum.*)

Das Tantal ist im Jahre 1802 von Ekeberg entdeckt worden. Er fand es in zwei früher nicht bekannt gewesenen Mineralien, das eine aus Finland, welches er Tantalit, und das andere von Ytterby in Roslagen, welches er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es als Säure mit Eisenoxydul und Manganoxydul, und im Yttrotantal mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure verbunden. Man hat nachher diese

Mineralien in der Gegend um Fahlun, und den Tantalit auch in Baiern und in Amerika gefunden, aber man kann sie dessenungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, indem er es mit der bekannten Fabel vom Tantalus verglich, der bis an das Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Im Jahre vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einem Minerale von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien trieb, und mit dem Phosphorsalz vor dem Löthrohr ein blaues, in's Rothe fallende Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht angehören, die aber auf Wolframsäure deuten. Wollaston zeigte darauf durch Versuche mit dem von Hatchett untersuchten Mineral, dass Columbium und Tantal einerlei Metall seien, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass Hatchett's Columbiumsäure ein Gemenge von Tantalsäure mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, dass Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht habe entdecken können. Wöhler hat es in dem Pyrochlor aus Sibirien und aus Norwegen, und Scheerer in dem Euxenit und Wöhlerit, beide aus Norwegen, gefunden.

Das Tantal gehört zu der Anzahl von Körpern, welche von Kohle nicht vollständig reducirt werden können. Ekeberg versuchte seine Reduction im Kohlentiegel, und erhielt eine graubraune, nicht metallische Masse, und dasselbe Resultat erhielt ich in Gemeinschaft mit den Herren Gahn und Eggertz. Wir bohrten in einen Kohlentiegel ein Loch von der Weite eines Gänsekiels, stampften geglühte Tantalsäure hinein, und setzten sie dann in einem lutirten hessischen Tiegel $1\frac{1}{2}$ Stunde lang einer sehr heftigen Gebläsehitze aus. Der Inhalt des Tiegels war nun zu einem Körper von der Gestalt des Loches zusammengefallen, war schmäler und kürzer geworden, und war auswendig schwach glänzend und in's Gelbe oder Rothe ziehend, inwendig aber schwarzgrau, ohne allen Metallglanz. Wir hielten die so erhaltene Substanz für Tantal, weil sie brennbar war, und sich beim Erhitzen in der Luft

mit Feuererscheinung oxydirte. Als ich aber später versuchte, Tantal mittelst Kaliums aus einem Salze zu reduciren, welches denen analog ist, woraus Kiesel und Bor erhalten werden, nämlich aus Tantalfluorkalium, so erhielt ich einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper, der das rechte Tantal zu sein schien.

Es wird erhalten, wenn man das, durch gelinde Erhitzung von aller anhängenden Feuchtigkeit befreite, Fluortantal-Kalium auf dieselbe Art mit Kalium behandelt, wie ich beim Kiesel und Zirconium beschrieben habe. Das Tantal wird dann bei anfangender Glühhitze mit Feuererscheinung reducirt; und wenn man hierauf die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Fluorkalium auf und das Tantal bleibt als ein schwarzes Pulver zurück, welches ausgewaschen und getrocknet wird. Dieses Pulver lässt sich bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt, nicht schmelzen. Unter dem Polirstahle nimmt es eisengraue Farbe und Metallglanz an. Es leitet in diesem Zustande fast gar nicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich noch lange vor dem Glühen und verglimmt mit grofser Lebhaftigkeit zu Tantalsäure, und es bleibt dabei kein Theil unverbrannt, wie dies mit Kiesel und Bor der Fall ist. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken so wenig auf dasselbe, dass selbst, nachdem sie mit dem Metallpulver gekocht worden sind, Alkalien daraus kaum Spuren fällen. Dagegen wird das Tantal mit Wasserstoffgasentwickelung von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, welche sich damit sehr stark erwärmt. Noch schneller geht die Auflösung in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure vor sich. Auf nassem Wege wird das Tantalpulver nicht von kaustischem Alkali aufgelöst, aber beim Schmelzen damit oxydirt es sich sowohl auf Kosten des Wassers im Hydrate, als auf Kosten der Kohlensäure im kohlensauren Salze.

Die Eigenschaft des pulverförmigen, mit Kalium reducirten Tantals, die Elektricität nicht zu leiten, eine Eigenschaft, welche nicht bei dem Schwefeltantal vermisst wird, veranlasste mich, den gelblichen Ueberzug auf der im Kohlentiegel erhaltenen, zusammengebackenen Substanz zu untersuchen. Ich fand dann, dass die Tantalsäure, auf dieselbe Weise wie Chrom und so, wie wir es auch bei der Titansäure finden werden, nur auf der äufsersten Oberfläche, wo sie in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war, zu Metall reducirt wird, und dass dieser

gelbliche, schwach metallische Ueberzug Tantal war. Es leitet die Elektricität vollkommen so gut, wie irgend ein anderes Metall, was dagegen nicht mit dem inneren grauen Oxyde der Fall ist. Mit einem polirten Achat gerieben, nimmt es stärkeren Glanz an, aber die Farbe zieht in die eisengraue. Fluorwasserstoffsäure löst es mit Wasserstoffgasentwickelung und mit Hinterlassung von Oxyd auf. Mehrere Umstände scheinen auszuweisen, dass das Tantal, gleichwie es beim Chrom bemerkt wurde, ungleiche allotropische Modificationen hat. Weiter unten werden wir isomerische Modificationen seiner Verbindungen kennen lernen, die in dem verschiedenen allotropischen Zustande des Radicals begründet sein können.

Das Atom des Tantals wiegt 1153,715 und wird mit Ta bezeichnet. Das Doppelatom, Ŧa, wiegt 2307,430.

Das Tantal hat zwei Oxydationsgrade, ein Oxyd und eine Säure.

Tantalige Säure, auch *Tantaloxyd* genannt, verdient den erstern Namen vorzugsweise, weil man wohl Verbindungen davon mit Basen, aber keine mit Säuren kennt. Die tantalige Säure wird erhalten, wenn Tantalsäure auf die eben angegebene Weise in einem Kohlentiegel 1½ Stunde lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt wird, wobei sie ihr Aussehen verändert und zu einem zusammenhängenden, nicht metallischen Körper zusammensintert, welcher, mit Ausnahme des äufserst dünnen metallischen Ueberzugs, tantalige Säure ist. Die auf diese Art erhaltene Säure ist zu porös, um ihr eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Ihre Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polirstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt sie einen glänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn sie gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Sie giebt gewöhnlich, wenn sie gleich nach der Darstellung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan anzugehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht vollkommen befreit werden zu können scheint. Die tantalige Säure giebt, wenn man sie reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Ihre kleinsten Theile sind so hart, dass sie das Glas ritzen. Sie wird von keiner Säure,

weder von Königswasser, noch von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, aufgelöst, aber wenn man sie mit Kalihydrat schmilzt, so wird sie oxydirt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft sie. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt sie und verwandelt sich in ein hellgraues Pulver, dessen Farbe ungleich ist. Sie kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden. Diese Säure kommt in einer eigenen Tantalit-Art von Kimito in Finland vor, welche sich vor anderen Tantaliten durch ein gröfseres specifisches Gewicht (nämlich 7,9) und dadurch auszeichnet, dass sie bei feinem Zerreiben ein zimmetbraunes Pulver giebt. Es ist tantaligsaures Eisenoxydul und Manganoxydul.

Die tantalige Säure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tantalum . .	92,08 . .	2
Sauerstoff . .	7,92 . .	2

Aequivalentgewicht 2507,43 = $\overline{Ta}O^2$ oder $\ddot{\overline{T}}$. Da man eigentlich keine sichere Anleitung hat, zu bestimmen, ob die tantalige Säure zwei oder ein Atom Tantalum auf 2 Atome Sauerstoff enthält, so hat man für die Annahme eines Doppelatoms als Radical den Umstand zu Grunde gelegt, dass wenn das Gewicht davon das Gewicht von einem einzigen Atom Tantalum wäre, das Atomgewicht dieses Grundstoffs ungefähr um 1000 das Gewicht der höchsten Atomgewichte übersteigen würde, was wohl nicht sehr wahrscheinlich ist. Nach der Zusammensetzung des tantaligsauren Eisen- und Manganoxyduls zu urtheilen, ist die Sättigungscapacität der tantaligen Säure = 3,99 oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt Inzwischen wäre es auch möglich, dass diese Verbindung aus 1 Atom Basis und 2 Atomen tantaliger Säure bestände, in welchem Falle die letztere = $\dot{Ta}$ wäre, mit einem Atomgewicht von 1253,715. Eine künftig erweiterte Erfahrung wird hier sicher aufklären, was das Richtigste ist.

2. *Tantalsäure.* Sie wird in zwei isomerischen Zuständen erhalten, die wir auf gewöhnliche Weise mit a und b unterscheiden. ᵃTantalsäure wird erhalten, wenn man sublimirtes, krystallisirtes Tantalchlorid in Wasser auflöst und die Lösung durch zweifach-kohlensaures Alkali niederschlägt, den Niederschlag auswäscht und in gelinder Wärme trocknet, worauf er wasserhaltige Tantalsäure ist.

Weniger leicht erhält man sie rein, wenn zu Pulver geriebener Tantalit mit Kalihydrat und wenig Salpeter in einem Silbertiegel geschmolzen wird. Man löst dann die Salzmasse in Wasser auf, giefst die alkalische Flüssigkeit ab, und kocht das Ungelöste mit Wasser, worauf die Lösungen vermischt und filtrirt werden. Die Lösung wird mit Salzsäure gesättigt, die man in geringem Ueberschuss zusetzt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Da aber der Tantalit sehr häufig Wolframsäure und Zinnoxyd enthält, so bekommt man die Tantalsäure mit diesen gemengt. Dies kann inzwischen dadurch vermieden werden, dass man eine vorher gereinigte ᵇTantalsäure mit Kalihydrat zusammenschmilzt und auf dieselbe Weise behandelt.

Die wasserhaltige ᵃTantalsäure ist ein milchweifses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet. Sie löst sich leicht in Salzsäure und in mehreren anderen Säuren; aber aus diesen Lösungen wird sie durch Schwefelsäure niedergeschlagen, was als eine der auszeichnenden Eigenschaften der Tantalsäure angesehen werden kann. Der Niederschlag giebt beim Glühen Schwefelsäure, aber er wird nicht völlig schwefelsäurefrei, wenn man ihn nicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht, gleichwie dies auch von der Wolframsäure angeführt wurde. Die Lösung in Salzsäure wird durch Eichengerbsäure gelb und scheidet, wenn mehr von der letzteren hinzukommt, ein orangegelbes Pulver ab. Schwefelwasserstoff fällt nichts daraus und Alkali-Sulfhydrat schlägt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff die Säure unverändert daraus nieder. Durch Kaliumeisencyanür wird ein gelbes Tantaleisencyanür daraus abgeschieden.

Das Hydrat der ᵃTantalsäure wird leicht von kaustischen Alkalien aufgelöst, und im Sieden auch von kohlensaurem Alkali, unter Austreibung der Kohlensäure.

Beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur geht daraus das Wasser weg und die Säure wird dann wasserfrei. Sie erscheint dann gelb, wird aber beim Erkalten wieder weifs. Sie löst sich nun äufserst schwierig sowohl in Säuren als auch in Alkalien auf. Erhitzt man die wasserfreie Säure bis zum anfangenden Glühen, so geht sie unter Feuererscheinung in ᵇTantalsäure über, wodurch sie nach H. **Rose**'s Ver-

suchen auch ein höheres specifisches Gewicht erhält. Die [a]Tantalsäure ist zuerst von Wöhler so dargestellt worden, dass sie als eine eigenthümliche isomerische Modification erkannt wurde.

[b]*Tantalsäure.* Sie wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit dem 6- bis 8fachen seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platintiegel bis zum glühenden Fluss erhitzt, bis alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses mit dem schwefelsauren Kali schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist aber in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Ammonium-Sulfhydrat digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd in Sulfide verwandelt und auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weifsen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, welches man mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat mischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weifs geworden ist. Man giefst die saure Flüssigkeit, die das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheifsem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. In diesem Zustande ist sie ein weifses Pulver und röthet das Lackmuspapier. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie [b]Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft, auf Lackmuspapier zu reagiren. Das eigen-

thümliche Gewicht der geglüheten Säure ist 6,5. Die wasserhaltige Säure enthält $11\frac{1}{2}$ Procent Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die wasserhaltige ᵇTantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann, aber der Niederschlag hält einen Theil Schwefelsäure hartnäckig zurück.

Die wasserhaltige ᵇTantalsäure wird nicht von Salpetersäure oder Salzsäure oder von Säuren im Allgemeinen aufgelöst. Lässt man sie aber mit Salzsäure übergossen stehen, so löst sich in dieser zwar nichts davon auf, aber es ist nach Wöhler doch eine unlösliche Verbindung entstanden, die sich nach dem Abgiefsen der Säure in kaltem Wasser auflöst. Sie ist ein Chlorid, welches durch Kochen zersetzt wird, indem sich wasserhaltige ᵇTantalsäure allmälig daraus niederschlägt. Dagegen verträgt die Lösung der ᵃTantalsäure in Salzsäure das Kochen, ohne dass sich etwas daraus abscheidet. Die wasserhaltige ᵇTantalsäure kann auch durch Kochen mit Wasser und zweifach-oxalsaurem Kali aufgelöst werden, und die erhaltene Lösung giebt mit Eichengerbsäure und mit Kaliumeisencyanür dieselben gefärbten Niederschläge, wie die Lösung von der ᵃTantalsäure. Wird die wasserhaltige Säure mit Eichengerbsäure übergossen, so vereinigt sie sich damit und wird orangegelb, ohne dass sie sich darin auflöst. Die geglühete ᵇTantalsäure ist vollkommen unlöslich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Um löslich zu werden, muss man sie entweder mit Kalihydrat oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen, oder mit Kohlenpulver gemengt in einem Strome von trockenem Chlorgas glühen, um sie in ᵃTantalchlorid zu verwandeln.

Die Tantalsäure ist vor der Löthrohrflamme unschmelzbar. Von Borax und zweifach-phosphorsaurem Natron wird sie zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst, welches, wenn man es mit Tantalsäure sättigt, beim Erkalten milchweifs wird. Ehe das Glas diesen Sättigungsgrad erreicht hat, erstarrt es klar, aber es wird weifs, wenn man es von Neuem gelinde erhitzt.

Die Tantalsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tantal . . .	88,49 . .	2
Sauerstoff . .	11,51 . .	3

Atomgewicht 2607,43 = $\bar{\text{T}}\text{aO}^3$ oder $\dddot{\bar{\text{T}}}\text{a}$. Ihre Sättigungscapacität ist = 3,84 oder $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalte. Die wasserhaltige Säure enthält 3 Atome Wasser, verbunden mit 1 Atom Tantalsäure = $\dot{\bar{\text{H}}}^3\dddot{\bar{\text{T}}}\text{a}$.

Tantalsaures Tantaloxyd wird nach Wöhler erhalten, wenn man ein Stück Zink in eine Lösung von Tantalsäure in Salzsäure stellt. Die Lösung wird dadurch zuerst blau und darauf klar dunkelbraun. Wird diese braune Auflösung dann in kaustisches Ammoniak getropft, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher entweder tantalsaures Tantaloxyd oder tantalige Säure ist, was nicht untersucht werden konnte, weil der Niederschlag sich beim Waschen oxydirte und wieder weifs wurde.

Giefst man auf gewaschene und getrocknete schwefelsaure Tantalsäure Wasser und ein wenig Salzsäure, und legt dann ein Stück Zink hinein, so färbt sie sich blau, ohne dass sie aufgelöst wird, und sie ist nun dem blauen wolframsauren Wolframoxyd ganz ähnlich. Diese Verbindung ist deutlich tantalsaures Tantaloxyd. Die Lösung enthält schwefelsaures Zinkoxyd. Braunes tantalsaures Tantaloxyd wird nach Wöhler auch erhalten, wenn man die Tantalsäure in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, wobei die Verbindung mit schwarzbrauner Farbe zurückbleibt. Sie wird ferner erhalten, wenn man tantalsaures Ammoniak in einem Destillationsgefäfse glüht, wodurch sie dicht und schwarz erhalten wird.

Schwefeltantal. Vom Tantal ist bis jetzt nur eine einzige Schwefelverbindung bekannt, welche *Tantalsulfid* ist. Seine Darstellung ist schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefel, Schwefelwasserstoff, noch Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelkalium, weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege zersetzt. Erhitzt man aber Tantal bis zum anfangenden Glühen in Schwefelgas, so entzündet es sich und verbrennt zu Schwefeltantal. H. Rose, welcher diesen Körper zuerst darstellte, erhielt ihn dadurch, dass er Tantalsäure in einer Porzellanröhre bis zum Weifsglühen erhitzte und Schwefelkohlenstoffgas darüber leitete. Die Operation ist ganz einfach. Die Röhre, worin sich die Tantalsäure befindet, wird in einen passenden Ofen gelegt; in das eine Ende derselben wird mittelst eines Korkes eine kleine Retorte angebracht, welche aus einem Stück Barometerröhre

gemacht ist, woran man das eine Ende zur Kugel ausgeblasen hat, welche seitwärts heruntergebogen wird. In dieser Retorte ist der Schwefelkohlenstoff enthalten; und wenn die Röhre so in den Ofen eingelegt ist, dass die Kugel der Retorte 4 bis 5 Zoll weit von der Ofenwand entfernt ist, so strahlt diese während der Operation Hitze genug aus, um den Schwefelkohlenstoff langsam und gleichförmig in Gas zu verwandeln. In dem anderen Ende der Porzellanröhre befindet sich eine in Wasser eintauchende Glasröhre. Im Verlaufe der Operation wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise zersetzt, dass sich der Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, und der Schwefel zum Theil frei wird und zum Theil sich mit dem Metalle verbindet; zugleich geht aber viel Schwefelkohlenstoff unzersetzt über. Dass alle eingelegte Tantalsäure in Schwefeltantal verwandelt sei, erkennt man daran, wenn das durch die Röhre in das Wasser gehende Gas wieder zu Schwefelkohlenstoff condensirt wird. Man nimmt dann diese Röhre heraus und verschliefst die Porzellanröhre mit einem Korkstöpsel, worauf man die Kohlen aus dem Ofen nimmt und den Apparat erkalten lässt.

Das Schwefeltantal bildet eine körnige, pulverförmige, graue, metallglänzende Masse, von krystallisirtem Ansehen. Es hat grofse Aehnlichkeit mit Pulver von Graphit. Durch Druck kann es zu einer zusammenhängenden Masse zusammengebracht werden, welche noch stärkeren Glanz hat. Es fühlt sich weich an. Es leitet leicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich erst beim anfangenden Glühen, wobei der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Die Ursache hiervon ist, dass sich das Tantal allein oxydirt und der Schwefel dabei als Gas entweicht und sich entzündet. Das Product der Verbrennung ist Tantalsäure, welche indess noch eine Portion Schwefelsäure so hartnäckig zurückhält, dass sie nicht durch blofses Glühen ausgetrieben werden kann; sie entweicht aber, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt, in welchen man, wenn er glüht, neben die Säure ein Stück reines kohlensaures Ammoniak legt, und ihn dann mit dem Deckel bedeckt. Hierdurch wird in dem Tiegel eine Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebildet, in welcher sich die Schwefelsäure verflüchtigt. — Lange der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, verbindet es sich damit und erhitzt sich ohne

äufserlich angebrachte Wärme. Mit Hülfe von aufsen angebrachter Wärme geht die Verbindung noch schneller vor sich, und es entsteht Chlorschwefel und Chlortantal, welche sich aber nicht mit einander vermischen, sondern von einander getrennt bleiben. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen das Schwefeltantal nicht an, und wenn durch ihre Einwirkung etwas Geruch von Schwefelwasserstoffgas entsteht, so ist dies nur ein Zeichen von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle. Königswasser oxydirt dasselbe im Kochen und löst eine geringe Menge Tantalsäure und Schwefelsäure auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst dasselbe mit Hinterlassung von Schwefel auf. Von kaustischem Alkali wird Schwefeltantal auf nassem Wege nicht angegriffen; werden sie aber zusammen geschmolzen, so erhält man, auch bei sehr gelinder Hitze, eine orangegelbe Masse, welche nach dem Erkalten ihre Farbe behält. An dünnen Kanten erscheint sie beim Durchsehen dunkel grünblau. Wird sie mit Wasser übergossen, so schwärzt sie sich sogleich, und das Wasser löst kaustisches Alkali auf (ohne allen Geschmack von Hepar, wenn die Luft während des Schmelzens gehörig abgehalten war), mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches auf nassem Wege von Neuem gebildetes Schwefeltantal ist. Beim Schmelzen entsteht nämlich tantalsaures Kali und Kalium - Sulfotantalat, welches in Berührung mit Wasser wieder in Kali und Schwefeltantal zersetzt wird. Dieses neugebildete Schwefeltantal oxydirt sich in wenigen Stunden und wird weifs, wenn es nicht von einer höheren Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, welche den Zutritt der Luft verhindert.

Das Tantalsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tantal	79,27 . .	2
Schwefel . .	20,33 . .	3

Atomgewicht: 2910,925 = $\text{Ŧ}aS^3$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Ŧ}a}$.

Aus dem Angeführten ist zu leicht zu ersehen, dass es mit Schwefelbasen nicht anders als auf trockenem Wege verbunden werden kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Tantalsulfid mit einer richtig getroffenen Quantität kohlensauren Kali's in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, oder mit schwefelsaurem Kali und Kohlenpulver zusammengeschmolzen ein in

Wasser lösliches Sulfo-Tantalat bilden werde, aus dem das Sulfid auf nassem Wege niedergeschlagen werden kann; dies ist noch nicht untersucht.

Verbindungen von Tantal mit *Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Tantalchlorid. Das Tantalum bringt zwei isomerische Chloride hervor, von denen wir das eine [a]Tantalchlorid, das andere [b]Tantalchlorid nennen wollen.

[a]*Tantalchlorid* wird nach Wöhler's Angabe auf folgende Weise bereitet: Man reibt [a]Tantalsäure mit ein wenig Rohrzucker sehr genau zusammen, verkohlt das Gemenge und glüht die wohl durchgebrannte Masse in einem Rohre, durch welches ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet wird. Dadurch bilden sich Kohlenoxydgas und Tantalchlorid, welches letztere sich als ein Sublimat an den kälteren Theilen des Rohrs ansetzt. Es bildet dann eine weifse, concentrisch strahlige, seidenglänzende Masse, die sich, so lange sie nicht von Feuchtigkeit getroffen worden ist, unverändert sublimiren lässt, ohne vorher zu schmelzen. Sie ist in Gasform ungefärbt, raucht in der Luft, löst sich unverändert in Wasser auf, und die Lösung verträgt das Kochen ohne Tantalsäure abzuscheiden. Die Lösung kann durch Verdunstung concentrirt werden, und bei einer gewissen Concentration scheidet sich daraus ein weifser Körper ab, der sich wieder auflöst, wenn mehr Wasser hinzugesetzt wird. Kaustisches Ammoniak schlägt daraus [a]Tantalsäure nieder.

Bei der Bildung dieses Chlorids erhält man zuweilen ein wenig von dem folgenden, wodurch es einen Stich in's Gelbe hat und theilweise schmilzt, wenn man es wieder sublimirt, wobei es ein gelbes Gas bildet.

[b]*Tantalchlorid.* Wird Tantalmetall in reinem Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit Lebhaftigkeit. Es bildet dabei ein gelbes, in der Farbe dem Chlorgase ähnliches Gas, und condensirt sich auf den kälteren Theilen des Apparates in Gestalt einer weifsen, etwas in's Gelbe fallenden, mehligen, nicht im mindesten krystallinischen Substanz. Wird diese mit Wasser befeuchtet, so zischt sie, wie wenn man glühendes Eisen berührt, erhitzt sich, es bildet sich Tantalsäure, und Chlorwasserstoffsäure löst sich im Wasser, zugleich mit etwas Tantalsäure, auf, welche sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in

halb durchscheinendem Zustande abscheidet. Die gelbliche Farbe der Verbindung scheint nicht von einem Eisengehalte herzurühren, denn sie wird, mit Auflösung von Cyaneisenkalium befeuchtet, gelb und nicht grünlich oder bräunlich.

Diese beiden Chloride sind offenbar mit der Tantalsäure proportional zusammengesetzt, und bestehen aus $\overline{Ta}\overline{Cl}^3$, weil sie durch Wasser in Tantalsäure und in Salzsäure zersetzt werden. Aber da die Bestimmung des Atomgewichts vom Tantal aus seinen Sauerstoffverbindungen sehr schwierig ist, und die Analyse der Chloride viel leichter auszuführen sein muss, so könnte sie für eine genauere Bestimmung der Atomgewichtszahl des Tantalums von Wichtigkeit werden.

Tantalfluorid. Er wird erhalten, wenn Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird. Geglühte Tantalsäure, die sich also in einem anderen isomerischen Zustande befindet, löst sich, mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, nicht darin auf, zerfällt aber darin und nimmt eine Portion Fluor daraus auf. Wasserhaltige Tantalsäure wird dagegen vollkommen von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, und wenn sie eine Einmengung von unzersetztem Tantalitpulver enthält, so bleibt dieses dabei, ohne dass die Fluorwasserstoffsäure es angreift, unaufgelöst zurück. Das Fluortantal löst sich ohne Farbe in Wasser auf. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, concentrirt sich die Auflösung bis zu einem gewissen Grade, welchen sie dann behält. Bei + 30° abgedampft, concentrirt sie sich noch mehr, und man erhält endlich, in Wasser ohne Rückstand auflösliche, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, d. h. Tantalfluorwasserstoffsäure, zu sein scheinen. An der Luft verwittern diese Krystalle mit Verlust eines Theiles ihrer Säure, und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser auflöslich. Wird die saure Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, so erhält man eine emailweifse Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation, welche dasselbe ist, wie die verwitterten Krystalle. Es scheint Fluortantal zu sein, welches vom Wasser in sich auflösende Tantalfluorwasserstoffsäure und in unaufgelöst bleibende Tantalsäure zersetzt wird. Aber diese Tantalsäure ist zugleich chemisch mit einem Antheile Fluortantal in noch unbekanntem Verhältnisse verbunden. Fluortantal zersetzt sich oder verflüchtigt sich nicht im Glühen, und man muss es lange einer

Atmosphäre von Ammoniak aussetzen, wenn es alles Fluor abgeben soll. Die Tantalfluorwasserstoffsäure giebt eigene Doppelsalze, welche ohne Zersetzung Glühhitze vertragen, welche aber beim Wiederauflösen ihrer Krystalle in Wasser gewöhnlich so zersetzt werden, dass die Auflösung sauer wird, und sich ein Doppelsalz mit weniger Fluor und mit mehr Tantalsäure unaufgelöst absetzt.

Tantalmetalle. Man kennt wenige Verbindungen von Tantal mit anderen Metallen. Es kann durch Kohle in Verbindung mit Eisen und Mangan, und vielleicht mit noch anderen Metallen reducirt werden. Wird die Legirung mit Eisen oder Mangan in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt das Tantal unaufgelöst, und scheidet sich als ein schwarzes, vermuthlich kohlehaltiges, Pulver in dem Grade ab, als das andere Metall aufgelöst wird.

10. Titan. (*Titanium.*)

Das Titan findet sich im Urgebirge und in vulkanischen Gebirgsarten, und zwar nur oxydirt. Es bildet mehrere Mineralien, namentlich den Rutil, welcher fast reine Titansäure ist und sich ausgezeichnet unter anderen zu Käringbricka in Westmanland findet; ferner die verschiedenen Arten von Titaneisen, worin es als titansaures Eisenoxydul enthalten ist, und welches besonders zu Egersund in Norwegen in einem sehr mächtigen Lager vorkommt.

Das Titan ist im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, bei Untersuchung eines schwarzen, Schiefspulver ähnlichen Sandes von Menachan entdeckt worden. Er nannte das Fossil Menachanit und den darin entdeckten Körper Menachin. Als Klaproth im Jahre 1794 den Rutil untersuchte, fand er, dass derselbe aus einem unbekannten Metalloxyd bestehe, dessen Radicale er den Namen Titanium gab. Bei näherer Prüfung von Gregor's Arbeit ergab es sich nachher, dass Klaproth's neues Metall mit dem Menachin identisch war.

Um das Titan zu reduciren, setzt man ein Gemenge von Titansäure mit $1/6$ Kohlenpulver, welches man mit gestofsenem Glas bedeckt hat, in einem lutirten Tiegel dem stärksten Gebläsefeuer aus, welches man hervorbringen kann. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwerflüssig; man erhält es

meistens nur als eine ungeschmolzene, kupferrothe Masse. Es ist aufserordentlich hart, ritzt Glas und selbst Stahl und Achat, ist in allen Säuren, mit Ausnahme der mit Salpetersäure vermischten Fluorwasserstoffsäure, unlöslich, und lässt sich nur durch Glühen mit Salpeter oxydiren, was langsam und ohne Detonation und unter Entwickelung von Stickoxydgas geschieht.

Unsere Kenntnisse von diesem Metalle sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Im Jahre 1822 fand man auf dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill in England, in der am Bodenstein eines Hohofens sitzenden Eisenschlacke kleine kupferrothe, stark glänzende, cubische Krystalle, die anfangs für Schwefeleisen gehalten wurden, von denen aber Wollaston zeigte, dass sie reines metallisches Titan waren. Diese Krystalle bekleideten die inneren Wände der Höhlungen eines geschmolzenen Eisenoxydulsilicats. Sie bildeten kleine, regelmäfsige Würfel, von denen die gröfsten nur $1/_{40}$ Cubikzoll hatten. Einige zeigten, ähnlich wie die Kochsalzkrystalle, Vertiefungen wie von ausgefallenen cubischen Stücken. Sie ritzten Achat ganz deutlich. Ihr specif. Gewicht war 5,3. Vor dem Löthrohr waren sie ganz unschmelzbar, sie verloren nur etwas von ihrem Glanze, der durch Schmelzen mit Borax wiederhergestellt wurde. Weder von Borax, noch von kohlensauren Alkalien wurden sie im Schmelzen angegriffen. Seit dieser Entdeckung hat man solche Titankrystalle noch an mehreren anderen Orten in den schlackenartigen Massen, welche sich im Gestell des Ofens gebildet haben, aufgefunden.

Hat man Gelegenheit, eine solche mit Titankrystallen gemengte Schlackenmasse zu bekommen, so können die Krystalle nach folgender von Werner angegebenen Methode daraus abgeschieden werden: Man zerschlägt die Masse in kleine Stücke, reibt aber diese nicht zu Pulver, wodurch sonst die Titankrystalle zerstört werden würden. Diese Stücke werden dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so lange sich noch etwas darin auflöst, worauf man die Lösung abgiefst und den Rückstand mit Königswasser digerirt, welches ein schwarzes Kieselskelett zurücklässt, worin die Titankrystalle unverändert sitzen. Man zerreibt dann dasselbe in einem Mörser mit einem hölzernen Pistill, und schlämmt alles Leichtere davon ab. Die schwereren Theile, welche gröfstentheils aus Titankrystallen bestehen, vermischt man mit gleichen Theilen kohlensau-

rem Kali und Natron und erhitzt bis zum Schmelzen im Platintiegel, worin man das Gemenge so lange erhält, als man sieht, dass sich Kohlensäuregas aus der geschmolzenen Masse entwickelt. Hierdurch vereinigt sich das Alkali mit der Kieselsäure, ohne auf das Titan einzuwirken. Darauf wird das Alkali mit Wasser ausgezogen, die Titankrystalle mit Salzsäure digerirt, in welcher sich ein wenig von der Kieselsäure abgeschiedenes Eisenoxyd auflöst, und dann gewaschen und getrocknet. Man kann auch die Kieselsäure, ohne vorhergehendes Glühen, mit Fluorwasserstoffsäure ausziehen.

H. Rose entdeckte bei seinen Untersuchungen über das Titanchlorid eine andere Reductionsmethode des Titans, welche darin besteht, dass man Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhitzt, und welche nachher mit Erfolg auch auf andere Metalle angewandt worden ist. In einem passenden Apparate lässt man Ammoniakgas zu wasserfreiem Titanchlorid treten, so lange, bis letzteres damit gesättigt ist. Die gebildete feste Salzmasse wird alsdann bis zur Verflüchtigung erhitzt. Hierbei sublimirt sich ein Theil des Salzes und ein anderer zersetzt sich, in der Art, dass sich Chlorwasserstoffsäuregas und Stickgas entwickeln und metallisches Titan zurückbleibt. Leitet man über die Masse, während sie erhitzt wird, einen Strom von Ammoniakgas, wie bei der Darstellung des Stickstoffchroms angeführt wurde, so wird das Titan nicht blofs theilweise, sondern vollständig reducirt. Das so dargestellte Titan ist, besonders auf den Berührungspunkten mit dem Glase, kupferroth und glänzend. Da es keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war und es auf diese Art sehr fein zertheilt erhalten wird, so lässt es sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und ist im Königswasser auflöslich. Man kann es in dieser Hinsicht mit dem Kiesel vergleichen, welcher durch hohe Temperatur sowohl seine Entzündlichkeit an der Luft, als seine Löslichkeit in der Fluorwasserstoffsäure verliert. Wir haben hier also zwei allotropische Zustände, nämlich Tiα, welches in niedrigerer Temperatur durch Ammoniakgas, und Tiβ, welches in höherer Temperatur mit Kohle reducirt worden ist.

Das Titan kann in diesem Zustande auch auf andere Weise, aber immer weniger vortheilhaft erhalten werden, z. B. wenn man Fluortitankalium oder Chlortitan-Ammoniak durch Kalium reducirt und das reducirte Metall auswäscht. Es ist dann ein

dunkles Pulver, welches durch Reiben mit einem harten Körper einen rothen Strich annimmt, sich in Königswasser auflöst, und beim Erhitzen zu Titansäure verbrennt.

Das Atom des Titans wiegt, nach H. Rose, 303,662, nach Mosander 295,81. Es wird mit Ti bezeichnet.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind von H. Rose einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Er hat gezeigt, dass seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt, eine Salzbase zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröfsten Rechte den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch niedrigere Oxydationsstufen. Im Allgemeinen ahmt das Titan die Verhältnisse des Zinns nach.

1. *Titanoxydul;* es wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält eine Masse, die auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde überzogen ist; diese ist Titanmetall, aber der gröfsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löse sich das Titanmetall auf; denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsteht auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, dass man glauben könnte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, dass das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen lässt, und kann kaum in glühendem Salpeter oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst,

ohne dass man Zeichen der Reduction der Phosphorsäure wahrnimmt. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in die reducirende Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxydul anzusehen, welches dadurch auf diesem Wege gebildet ist, dass die Titansäure nur an ihrer äufseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte.

Das Oxydul ist nicht analysirt. Berthier hat gefunden, dass die Titansäure durch Behandlung im Kohlentiegel nach der vorhin angeführten Methode nicht mehr als 6 Procent an Gewicht verliert, was gar zu wenig ist, als dass die schwarze Masse als Titanoxydul oder als ein Titanoxyd angesehen werden könnte. Er mengte daher 100 Theile Titansäure mit 24 Theilen Kohlenpulver, legte das Gemenge in einen Kohlentiegel, und setzte es darin einer zur Reduction erforderlichen hohen Temperatur aus. Dadurch bekam er einen schwarzen Körper, der im Uebrigen dem vorhin beschriebenen ähnlich war, aber die angewandten 124 Theile liefsen nur 80 Theile von dem schwarzen Körper zurück. Wenn die verloren gegangenen 44 Theile Kohlenoxydgas gewesen sind, so hätte dieses 25,13 Theile Sauerstoff und 18,87 Theile Kohlenstoff enthalten, von dem also 5,13 Thle. in der erhaltenen Titanmasse eingemengt zurückgeblieben wären. Das Oxyd hätte also aus 74,87 Titan und 25,13 Sauerstoff bestanden, was ein etwas gröfserer Gehalt an Sauerstoff ist, als einem Atom von jedem Bestandtheile entspricht, der sich aber daraus leicht erklären lässt, dass die Oberfläche der Masse eine Haut von völlig reducirtem Metall enthalten haben muss. Man kann nach diesem Versuche annehmen, dass das Titanoxydul aus 1 Atom von jedem seiner Bestandtheile zusammengesetzt ist = TiO oder $\dot{Ti}$, was nach dem Rose'schen Atomgewicht 24,773 Proc. Sauerstoff entspricht.

2. *Titanoxyd* wird erhalten, wenn man Eisen, Zinn oder am besten Zink in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure stellt, und die Flasche zur Ableitung des sich entwickelnden Wasserstoffgases mit einem Gasrohr versieht, wodurch auch der Zutritt der Luft abgehalten wird. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch anfangs veilchenblau und darauf dunkel purpurfarben,

worauf sich zuletzt Titanoxyd in Gestalt eines dunklen violetten Pulvers niederschlägt. Wendet man, anstatt eines der vorhergehenden Metalle, Kupfer, einen grofsen Ueberschuss an Salzsäure und eine luftdicht verschlossene Flasche an, und lässt diese einige Tage lang in einer Temperatur von + 40° bis + 50° stehen, so wird das Titanchlorid unter denselben Farbenveränderungen zu Titansesquichlorür reducirt, ohne dass sich Titanoxyd niederschlägt. Wird aber diese Flüssigkeit in einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gegossen, so zersetzt sich das Sesquichlorür und es wird Titanoxyd niedergeschlagen, während Kupferchlorür in dem Ammoniak aufgelöst bleibt. Das nach diesen Methoden hervorgebrachte Titanoxyd lässt sich aber nicht auswaschen und trocknen, ohne dass es sich dabei zu Titansäure oxydirt; aber es löst sich mit weinrother Farbe in Sauerstoffsäuren auf und weist dadurch seine Eigenschaft einer Salzbasis aus. In diesen Lösungen oxydirt es sich jedoch sehr rasch, so dass dieselben in kurzer Zeit farblos werden, wenn nicht die Luft sorgfältig davon abgehalten wird.

Nach Berthier soll es etwas beständiger auf trockenem Wege erhalten werden. Derselbe mengte gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $\frac{1}{5}$ Kohlenpulver vom Gewicht der Titansäure, und schmolz das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, anfangs in gelinder Hitze und nachher in strenger Weifsglühhitze. Die erkaltete Masse wurde zu Pulver gerieben und dieses mit Wasser behandelt, worin sich Schwefelnatrium auflöste, mit Zurücklassung von Titanoxyd, gemengt mit ein wenig Schwefeltitan. Dasselbe kann gewaschen und getrocknet werden, worauf es ein fast schwarzes Pulver ist, welches einem grofsen Theil nach mit weinrother Farbe in Säuren löslich ist. — Kersten schmilzt die Titansäure mit zweifach-phosphorsaurem Natron zusammen, reibt die Masse zu Pulzer und glüht dasselbe dann in einem Strome von Wasserstoffgas, so lange sich dabei noch Wasser bildet. Die erhaltene lavendelblaue Verbindung wird mit Wasser ausgelaugt, worin ein blaues Pulver ungelöst bleibt, welches ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich höher zu oxydiren. Aber wahrscheinlich ist dasselbe phosphorsaures Titanoxyd. Beim Glühen brennt es sich weifs.

Fuchs hat die Quantität Kupfer bestimmt, welche bei ih-

rer Verwandlung in Chlorür das Titanchlorid in Titansesquichlorür reducirt, und hiernach die Zusammensetzung des Titanoxyds berechnet. Dasselbe besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	66,94	66,356	2
Sauerstoff	33,06	33,643	3

Atomgewicht 907,324 R. und 891,62 M. = $\overline{Ti}O^3$ oder $\dddot{\overline{Ti}}$. Man hat es als eine Verbindung von Titansäure mit Titanoxydul betrachtet; aber auf der einen Seite scheint seine Verbindbarkeit mit Säuren und auf der anderen Seite der Umstand, dass das Titan nach der Analogie mit mehreren anderen Metallen ein so zusammengesetztes Oxyd haben muss, darzulegen, dass es eine selbstständige Oxydationsstufe ist.

3. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie Rutil genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner blutrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr specif. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermafsen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem

len und La
Zeuge gebr

Das Va
schen Stabe
aufserordent
dem Eisene
wonnen wir
dis, einer
noch nicht,
stand das V
Es findet si
Del Rio, v
damals bek
welches er
welcher ku
klärte, das
nahm Del
kers an, un
saures Blei
werden, de
Nach der E
Wöhler zu
und nicht C
später zu W
Vanadin fe
im Uranpec
sächsischen
Seite des H
funden. —
ses Metalls
chung zu u
mit dem nö

Sefst
schen des
mehr Vana
dieser Sch
nadinsäure
folgenderm

molzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; auf diese Weise dargestellt, enthält sie stets etwas Eisen bekommt nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche be.

Die reine Titansäure ist ein weifses, geschmackloses, unelzbares Pulver, welches jedesmal beim Erhitzen schön und beim Erkalten wieder weifs wird. In Lackmusinfugelegt, röthet die Titansäure den Antheil von Flüssigkeit, sie absorbirt, selbst wenn sie zuvor roth geglüht worden Aber nach dem Glühen ist sie auf nassem Wege unlösund macht eine Modification der Titansäure aus, die Tiβ Radical zu haben scheint. Ich habe angeführt, dass die nsäure, so viel aus ihrem Vorkommen im Mineralreiche, in einander nicht vereinbaren Formen, geschlossen werden nn, isomerische Modificationen hat, von denen wir zufolge er chemischen Eigenschaften wenigstens zwei unterscheiden nnen, die wir mit a und mit b bezeichnen wollen.

^{a}Titansäure wird aus der so gereinigten geglüheten äure auf mehrfache Weise erhalten:

1. Wenn man die geglühete Säure mit Kohle mengt und das Gemenge in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt, so entstehen Kohlenoxydgas und ^{a}Titanchlorid, welches in flüssiger Gestalt überdestillirt, und aus dessen Lösung in Wasser die ^{a}Titansäure durch einen Zusatz von Alkali niedergeschlagen werden kann.

2. Wenn geglühete Titansäure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit über einer Spirituslampe gelinde erhitzt wird, bis die überschüssige Schwefelsäure davon abgedunstet ist. Das erkaltete Salz ist in Wasser auflöslich.

3. Wenn man die Titansäure mit ihrer doppelten Gewichts-Quantität eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron zu gleichen Atomgewichten mengt, und das Gemenge in einem Platintiegel schmilzt, so lange sich noch Kohlensäuregas daraus entwickelt. Das erkaltete Salz wird zu Pulver gerieben und in kalter Salzsäure aufgelöst.

Aus ihren Auflösungen in den Säuren wird die ^{a}Titansäure durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist wasserhaltige ^{a}Titansäure; sie ist weifs, gallertartig, in Säuren sehr löslich, und selbst auch in geringer Menge löslich in den kohlensau-

suchen auch ein höheres specifisches Gewicht erhält. Die [a]Tantalsäure ist zuerst von Wöhler so dargestellt worden, dass sie als eine eigenthümliche isomerische Modification erkannt wurde.

[b]*Tantalsäure.* Sie wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit dem 6- bis 8fachen seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platintiegel bis zum glühenden Fluss erhitzt, bis alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses mit dem schwefelsauren Kali schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist aber in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, und die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Ammonium-Sulfhydrat digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd in Sulfide verwandelt und auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weifsen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, welches man mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat mischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weifs geworden ist. Man giefst die saure Flüssigkeit, die das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheifsem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. In diesem Zustande ist sie ein weifses Pulver und röthet das Lackmuspapier. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie [b]Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft, auf Lackmuspapier zu reagiren. Das eigen-

thümliche Gewicht der geglüheten Säure ist 6,5. Die wasserhaltige Säure enthält 11½ Procent Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die wasserhaltige ᵇTantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann, aber der Niederschlag hält einen Theil Schwefelsäure hartnäckig zurück.

Die wasserhaltige ᵇTantalsäure wird nicht von Salpetersäure oder Salzsäure oder von Säuren im Allgemeinen aufgelöst. Lässt man sie aber mit Salzsäure übergossen stehen, so löst sich in dieser zwar nichts davon auf, aber es ist nach Wöhler doch eine unlösliche Verbindung entstanden, die sich nach dem Abgiefsen der Säure in kaltem Wasser auflöst. Sie ist ein Chlorid, welches durch Kochen zersetzt wird, indem sich wasserhaltige ᵇTantalsäure allmälig daraus niederschlägt. Dagegen verträgt die Lösung der ᵃTantalsäure in Salzsäure das Kochen, ohne dass sich etwas daraus abscheidet. Die wasserhaltige ᵇTantalsäure kann auch durch Kochen mit Wasser und zweifach-oxalsaurem Kali aufgelöst werden, und die erhaltene Lösung giebt mit Eichengerbsäure und mit Kaliumeisencyanür dieselben gefärbten Niederschläge, wie die Lösung von der ᵃTantalsäure. Wird die wasserhaltige Säure mit Eichengerbsäure übergossen, so vereinigt sie sich damit und wird orangegelb, ohne dass sie sich darin auflöst. Die geglühete ᵇTantalsäure ist vollkommen unlöslich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Um löslich zu werden, muss man sie entweder mit Kalihydrat oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen, oder mit Kohlenpulver gemengt in einem Strome von trockenem Chlorgas glühen, um sie in ᵃTantalchlorid zu verwandeln.

Die Tantalsäure ist vor der Löthrohrflamme unschmelzbar. Von Borax und zweifach-phosphorsaurem Natron wird sie zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst, welches, wenn man es mit Tantalsäure sättigt, beim Erkalten milchweifs wird. Ehe das Glas diesen Sättigungsgrad erreicht hat, erstarrt es klar, aber es wird weifs, wenn man es von Neuem gelinde erhitzt.

Die Tantalsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tantal . . .	88,49 . .	2
Sauerstoff . .	11,51 . .	3

Atomgewicht 2607,43 = $ŦaO^3$ oder $\dddot{Ŧ}a$. Ihre Sättigungscapacität ist = 3,84 oder $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalte. Die wasserhaltige Säure enthält 3 Atome Wasser, verbunden mit 1 Atom Tantalsäure = $\dot{H}^3\dddot{Ŧ}a$.

Tantalsaures Tantaloxyd wird nach Wöhler erhalten, wenn man ein Stück Zink in eine Lösung von Tantalsäure in Salzsäure stellt. Die Lösung wird dadurch zuerst blau und darauf klar dunkelbraun. Wird diese braune Auflösung dann in kaustisches Ammoniak getropft, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher entweder tantalsaures Tantaloxyd oder tantalige Säure ist, was nicht untersucht werden konnte, weil der Niederschlag sich beim Waschen oxydirte und wieder weifs wurde.

Giefst man auf gewaschene und getrocknete schwefelsaure Tantalsäure Wasser und ein wenig Salzsäure, und legt dann ein Stück Zink hinein, so färbt sie sich blau, ohne dass sie aufgelöst wird, und sie ist nun dem blauen wolframsauren Wolframoxyd ganz ähnlich. Diese Verbindung ist deutlich tantalsaures Tantaloxyd. Die Lösung enthält schwefelsaures Zinkoxyd. Braunes tantalsaures Tantaloxyd wird nach Wöhler auch erhalten, wenn man die Tantalsäure in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, wobei die Verbindung mit schwarzbrauner Farbe zurückbleibt. Sie wird ferner erhalten, wenn man tantalsaures Ammoniak in einem Destillationsgefäfse glüht, wodurch sie dicht und schwarz erhalten wird.

Schwefeltantal. Vom Tantal ist bis jetzt nur eine einzige Schwefelverbindung bekannt, welche *Tantalsulfid* ist. Seine Darstellung ist schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefel, Schwefelwasserstoff, noch Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelkalium, weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege zersetzt. Erhitzt man aber Tantal bis zum anfangenden Glühen in Schwefelgas, so entzündet es sich und verbrennt zu Schwefeltantal. H. Rose, welcher diesen Körper zuerst darstellte, erhielt ihn dadurch, dass er Tantalsäure in einer Porzellanröhre bis zum Weifsglühen erhitzte und Schwefelkohlenstoffgas darüber leitete. Die Operation ist ganz einfach. Die Röhre, worin sich die Tantalsäure befindet, wird in einen passenden Ofen gelegt; in das eine Ende derselben wird mittelst eines Korkes eine kleine Retorte angebracht, welche aus einem Stück Barometerröhre

gemacht ist, woran man das eine Ende zur Kugel ausgeblasen hat, welche seitwärts heruntergebogen wird. In dieser Retorte ist der Schwefelkohlenstoff enthalten; und wenn die Röhre so in den Ofen eingelegt ist, dass die Kugel der Retorte 4 bis 5 Zoll weit von der Ofenwand entfernt ist, so strahlt diese während der Operation Hitze genug aus, um den Schwefelkohlenstoff langsam und gleichförmig in Gas zu verwandeln. In dem anderen Ende der Porzellanröhre befindet sich eine in Wasser eintauchende Glasröhre. Im Verlaufe der Operation wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise zersetzt, dass sich der Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, und der Schwefel zum Theil frei wird und zum Theil sich mit dem Metalle verbindet; zugleich geht aber viel Schwefelkohlenstoff unzersetzt über. Dass alle eingelegte Tantalsäure in Schwefeltantal verwandelt sei, erkennt man daran, wenn das durch die Röhre in das Wasser gehende Gas wieder zu Schwefelkohlenstoff condensirt wird. Man nimmt dann diese Röhre heraus und verschliefst die Porzellanröhre mit einem Korkstöpsel, worauf man die Kohlen aus dem Ofen nimmt und den Apparat erkalten lässt.

Das Schwefeltantal bildet eine körnige, pulverförmige, graue, metallglänzende Masse, von krystallisirtem Ansehen. Es hat grofse Aehnlichkeit mit Pulver von Graphit. Durch Druck kann es zu einer zusammenhängenden Masse zusammengebracht werden, welche noch stärkeren Glanz hat. Es fühlt sich weich an. Es leitet leicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich erst beim anfangenden Glühen, wobei der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Die Ursache hiervon ist, dass sich das Tantal allein oxydirt und der Schwefel dabei als Gas entweicht und sich entzündet. Das Product der Verbrennung ist Tantalsäure, welche indess noch eine Portion Schwefelsäure so hartnäckig zurückhält, dass sie nicht durch blofses Glühen ausgetrieben werden kann; sie entweicht aber, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt, in welchen man, wenn er glüht, neben die Säure ein Stück reines kohlensaures Ammoniak legt, und ihn dann mit dem Deckel bedeckt. Hierdurch wird in dem Tiegel eine Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebildet, in welcher sich die Schwefelsäure verflüchtigt. — Lange der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, verbindet es sich damit und erhitzt sich ohne

äufserlich angebrachte Wärme. Mit Hülfe von aufsen angebrachter Wärme geht die Verbindung noch schneller vor sich, und es entsteht Chlorschwefel und Chlortantal, welche sich aber nicht mit einander vermischen, sondern von einander getrennt bleiben. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen das Schwefeltantal nicht an, und wenn durch ihre Einwirkung etwas Geruch von Schwefelwasserstoffgas entsteht, so ist dies nur ein Zeichen von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle. Königswasser oxydirt dasselbe im Kochen und löst eine geringe Menge Tantalsäure und Schwefelsäure auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst dasselbe mit Hinterlassung von Schwefel auf. Von kaustischem Alkali wird Schwefeltantal auf nassem Wege nicht angegriffen; werden sie aber zusammen geschmolzen, so erhält man, auch bei sehr gelinder Hitze, eine orangegelbe Masse, welche nach dem Erkalten ihre Farbe behält. An dünnen Kanten erscheint sie beim Durchsehen dunkel grünblau. Wird sie mit Wasser übergossen, so schwärzt sie sich sogleich, und das Wasser löst kaustisches Alkali auf (ohne allen Geschmack von Hepar, wenn die Luft während des Schmelzens gehörig abgehalten war), mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches auf nassem Wege von Neuem gebildetes Schwefeltantal ist. Beim Schmelzen entsteht nämlich tantalsaures Kali und Kalium-Sulfotantalat, welches in Berührung mit Wasser wieder in Kali und Schwefeltantal zersetzt wird. Dieses neugebildete Schwefeltantal oxydirt sich in wenigen Stunden und wird weifs, wenn es nicht von einer höheren Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, welche den Zutritt der Luft verhindert.

Das Tantalsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Tantal	79,27 . . .	2
Schwefel . . .	20,33 . . .	3

Atomgewicht: 2910,925 = $\mathrm{TaS^3}$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Ta}}$.

Aus dem Angeführten ist zu leicht zu ersehen, dass es mit Schwefelbasen nicht anders als auf trockenem Wege verbunden werden kann. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Tantalsulfid mit einer richtig getroffenen Quantität kohlensauren Kali's in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas, oder mit schwefelsaurem Kali und Kohlenpulver zusammengeschmolzen ein in

Wasser lösliches Sulfo-Tantalat bilden werde, aus dem das Sulfid auf nassem Wege niedergeschlagen werden kann; dies ist noch nicht untersucht.

Verbindungen von Tantal mit *Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Tantalchlorid. Das Tantalum bringt zwei isomerische Chloride hervor, von denen wir das eine ªTantalchlorid, das andere ᵇTantalchlorid nennen wollen.

ª*Tantalchlorid* wird nach Wöhler's Angabe auf folgende Weise bereitet: Man reibt ªTantalsäure mit ein wenig Rohrzucker sehr genau zusammen, verkohlt das Gemenge und glüht die wohl durchgebrannte Masse in einem Rohre, durch welches ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet wird. Dadurch bilden sich Kohlenoxydgas und Tantalchlorid, welches letztere sich als ein Sublimat an den kälteren Theilen des Rohrs ansetzt. Es bildet dann eine weifse, concentrisch strahlige, seidenglänzende Masse, die sich, so lange sie nicht von Feuchtigkeit getroffen worden ist, unverändert sublimiren lässt, ohne vorher zu schmelzen. Sie ist in Gasform ungefärbt, raucht in der Luft, löst sich unverändert in Wasser auf, und die Lösung verträgt das Kochen ohne Tantalsäure abzuscheiden. Die Lösung kann durch Verdunstung concentrirt werden, und bei einer gewissen Concentration scheidet sich daraus ein weifser Körper ab, der sich wieder auflöst, wenn mehr Wasser hinzugesetzt wird. Kaustisches Ammoniak schlägt daraus ªTantalsäure nieder.

Bei der Bildung dieses Chlorids erhält man zuweilen ein wenig von dem folgenden, wodurch es einen Stich in's Gelbe hat und theilweise schmilzt, wenn man es wieder sublimirt, wobei es ein gelbes Gas bildet.

ᵇ*Tantalchlorid.* Wird Tantalmetall in reinem Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit Lebhaftigkeit. Es bildet dabei ein gelbes, in der Farbe dem Chlorgase ähnliches Gas, und condensirt sich auf den kälteren Theilen des Apparates in Gestalt einer weifsen, etwas in's Gelbe fallenden, mehligen, nicht im mindesten krystallinischen Substanz. Wird diese mit Wasser befeuchtet, so zischt sie, wie wenn man glühendes Eisen berührt, erhitzt sich, es bildet sich Tantalsäure, und Chlorwasserstoffsäure löst sich im Wasser, zugleich mit etwas Tantalsäure, auf, welche sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in

halb durchscheinendem Zustande abscheidet. Die gelbliche Farbe der Verbindung scheint nicht von einem Eisengehalte herzurühren, denn sie wird, mit Auflösung von Cyaneisenkalium befeuchtet, gelb und nicht grünlich oder bräunlich.

Diese beiden Chloride sind offenbar mit der Tantalsäure proportional zusammengesetzt, und bestehen aus ŦaƇl³, weil sie durch Wasser in Tantalsäure und in Salzsäure zersetzt werden. Aber da die Bestimmung des Atomgewichts vom Tantal aus seinen Sauerstoffverbindungen sehr schwierig ist, und die Analyse der Chloride viel leichter auszuführen sein muss, so könnte sie für eine genauere Bestimmung der Atomgewichtszahl des Tantalums von Wichtigkeit werden.

Tantalfluorid. Er wird erhalten, wenn Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird. Geglühte Tantalsäure, die sich also in einem anderen isomerischen Zustande befindet, löst sich, mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, nicht darin auf, zerfällt aber darin und nimmt eine Portion Fluor daraus auf. Wasserhaltige Tantalsäure wird dagegen vollkommen von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, und wenn sie eine Einmengung von unzersetztem Tantalitpulver enthält, so bleibt dieses dabei, ohne dass die Fluorwasserstoffsäure es angreift, unaufgelöst zurück. Das Fluortantal löst sich ohne Farbe in Wasser auf. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, concentrirt sich die Auflösung bis zu einem gewissen Grade, welchen sie dann behält. Bei + 30° abgedampft, concentrirt sie sich noch mehr, und man erhält endlich, in Wasser ohne Rückstand auflösliche, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, d. h. Tantalfluorwasserstoffsäure, zu sein scheinen. An der Luft verwittern diese Krystalle mit Verlust eines Theiles ihrer Säure, und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser auflöslich. Wird die saure Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, so erhält man eine emailweifse Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation, welche dasselbe ist, wie die verwitterten Krystalle. Es scheint Fluortantal zu sein, welches vom Wasser in sich auflösende Tantalfluorwasserstoffsäure und in unaufgelöst bleibende Tantalsäure zersetzt wird. Aber diese Tantalsäure ist zugleich chemisch mit einem Antheile Fluortantal in noch unbekanntem Verhältnisse verbunden. Fluortantal zersetzt sich oder verflüchtigt sich nicht im Glühen, und man muss es lange einer

Atmosphäre von Ammoniak aussetzen, wenn es alles Fluor abgeben soll. Die Tantalfluorwasserstoffsäure giebt eigene Doppelsalze, welche ohne Zersetzung Glühhitze vertragen, welche aber beim Wiederauflösen ihrer Krystalle in Wasser gewöhnlich so zersetzt werden, dass die Auflösung sauer wird, und sich ein Doppelsalz mit weniger Fluor und mit mehr Tantalsäure unaufgelöst absetzt.

Tantalmetalle. Man kennt wenige Verbindungen von Tantal mit anderen Metallen. Es kann durch Kohle in Verbindung mit Eisen und Mangan, und vielleicht mit noch anderen Metallen reducirt werden. Wird die Legirung mit Eisen oder Mangan in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt das Tantal unaufgelöst, und scheidet sich als ein schwarzes, vermuthlich kohlehaltiges, Pulver in dem Grade ab, als das andere Metall aufgelöst wird.

10. Titan. (*Titanium.*)

Das Titan findet sich im Urgebirge und in vulkanischen Gebirgsarten, und zwar nur oxydirt. Es bildet mehrere Mineralien, namentlich den Rutil, welcher fast reine Titansäure ist und sich ausgezeichnet unter anderen zu Käringbricka in Westmanland findet; ferner die verschiedenen Arten von Titaneisen, worin es als titansaures Eisenoxydul enthalten ist, und welches besonders zu Egersund in Norwegen in einem sehr mächtigen Lager vorkommt.

Das Titan ist im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, bei Untersuchung eines schwarzen, Schiefspulver ähnlichen Sandes von Menachan entdeckt worden. Er nannte das Fossil Menachanit und den darin entdeckten Körper Menachin. Als Klaproth im Jahre 1794 den Rutil untersuchte, fand er, dass derselbe aus einem unbekannten Metalloxyd bestehe, dessen Radicale er den Namen Titanium gab. Bei näherer Prüfung von Gregor's Arbeit ergab es sich nachher, dass Klaproth's neues Metall mit dem Menachin identisch war.

Um das Titan zu reduciren, setzt man ein Gemenge von Titansäure mit $1/_6$ Kohlenpulver, welches man mit gestofsenem Glas bedeckt hat, in einem lutirten Tiegel dem stärksten Gebläsefeuer aus, welches man hervorbringen kann. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwerflüssig; man erhält es

meistens nur als eine ungeschmolzene, kupferrothe Masse. Es ist aufserordentlich hart, ritzt Glas und selbst Stahl und Achat, ist in allen Säuren, mit Ausnahme der mit Salpetersäure vermischten Fluorwasserstoffsäure, unlöslich, und lässt sich nur durch Glühen mit Salpeter oxydiren, was langsam und ohne Detonation und unter Entwickelung von Stickoxydgas geschieht.

Unsere Kenntnisse von diesem Metalle sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Im Jahre 1822 fand man auf dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill in England, in der am Bodenstein eines Hohofens sitzenden Eisenschlacke kleine kupferrothe, stark glänzende, cubische Krystalle, die anfangs für Schwefeleisen gehalten wurden, von denen aber Wollaston zeigte, dass sie reines metallisches Titan waren. Diese Krystalle bekleideten die inneren Wände der Höhlungen eines geschmolzenen Eisenoxydulsilicats. Sie bildeten kleine, regelmäfsige Würfel, von denen die gröfsten nur $1/_{40}$ Cubikzoll hatten. Einige zeigten, ähnlich wie die Kochsalzkrystalle, Vertiefungen wie von ausgefallenen cubischen Stücken. Sie ritzten Achat ganz deutlich. Ihr specif. Gewicht war 5,3. Vor dem Löthrohr waren sie ganz unschmelzbar, sie verloren nur etwas von ihrem Glanze, der durch Schmelzen mit Borax wiederhergestellt wurde. Weder von Borax, noch von kohlensauren Alkalien wurden sie im Schmelzen angegriffen. Seit dieser Entdeckung hat man solche Titankrystalle noch an mehreren anderen Orten in den schlackenartigen Massen, welche sich im Gestell des Ofens gebildet haben, aufgefunden.

Hat man Gelegenheit, eine solche mit Titankrystallen gemengte Schlackenmasse zu bekommen, so können die Krystalle nach folgender von Werner angegebenen Methode daraus abgeschieden werden: Man zerschlägt die Masse in kleine Stücke, reibt aber diese nicht zu Pulver, wodurch sonst die Titankrystalle zerstört werden würden. Diese Stücke werden dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so lange sich noch etwas darin auflöst, worauf man die Lösung abgiefst und den Rückstand mit Königswasser digerirt, welches ein schwarzes Kieselskelett zurücklässt, worin die Titankrystalle unverändert sitzen. Man zerreibt dann dasselbe in einem Mörser mit einem hölzernen Pistill, und schlämmt alles Leichtere davon ab. Die schwereren Theile, welche gröfstentheils aus Titankrystallen bestehen, vermischt man mit gleichen Theilen kohlensau-

rem Kali und Natron und erhitzt bis zum Schmelzen im Platintiegel, worin man das Gemenge so lange erhält, als man sieht, dass sich Kohlensäuregas aus der geschmolzenen Masse entwickelt. Hierdurch vereinigt sich das Alkali mit der Kieselsäure, ohne auf das Titan einzuwirken. Darauf wird das Alkali mit Wasser ausgezogen, die Titankrystalle mit Salzsäure digerirt, in welcher sich ein wenig von der Kieselsäure abgeschiedenes Eisenoxyd auflöst, und dann gewaschen und getrocknet. Man kann auch die Kieselsäure, ohne vorhergehendes Glühen, mit Fluorwasserstoffsäure ausziehen.

H. Rose entdeckte bei seinen Untersuchungen über das Titanchlorid eine andere Reductionsmethode des Titans, welche darin besteht, dass man Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhitzt, und welche nachher mit Erfolg auch auf andere Metalle angewandt worden ist. In einem passenden Apparate lässt man Ammoniakgas zu wasserfreiem Titanchlorid treten, so lange, bis letzteres damit gesättigt ist. Die gebildete feste Salzmasse wird alsdann bis zur Verflüchtigung erhitzt. Hierbei sublimirt sich ein Theil des Salzes und ein anderer zersetzt sich, in der Art, dass sich Chlorwasserstoffsäuregas und Stickgas entwickeln und metallisches Titan zurückbleibt. Leitet man über die Masse, während sie erhitzt wird, einen Strom von Ammoniakgas, wie bei der Darstellung des Stickstoffchroms angeführt wurde, so wird das Titan nicht blofs theilweise, sondern vollständig reducirt. Das so dargestellte Titan ist, besonders auf den Berührungspunkten mit dem Glase, kupferroth und glänzend. Da es keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war und es auf diese Art sehr fein zertheilt erhalten wird, so lässt es sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und ist im Königswasser auflöslich. Man kann es in dieser Hinsicht mit dem Kiesel vergleichen, welcher durch hohe Temperatur sowohl seine Entzündlichkeit an der Luft, als seine Löslichkeit in der Fluorwasserstoffsäure verliert. Wir haben hier also zwei allotropische Zustände, nämlich Tiα, welches in niedrigerer Temperatur durch Ammoniakgas, und Tiβ, welches in höherer Temperatur mit Kohle reducirt worden ist.

Das Titan kann in diesem Zustande auch auf andere Weise, aber immer weniger vortheilhaft erhalten werden, z. B. wenn man Fluortitankalium oder Chlortitan-Ammoniak durch Kalium reducirt und das reducirte Metall auswäscht. Es ist dann ein

dunkles Pulver, welches durch Reiben mit einem harten Körper einen rothen Strich annimmt, sich in Königswasser auflöst, und beim Erhitzen zu Titansäure verbrennt.

Das Atom des Titans wiegt, nach H. Rose, 303,662, nach Mosander 295,81. Es wird mit Ti bezeichnet.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind von H. Rose einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Er hat gezeigt, dass seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt, eine Salzbase zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröfsten Rechte den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch niedrigere Oxydationsstufen. Im Allgemeinen ahmt das Titan die Verhältnisse des Zinns nach.

1. *Titanoxydul;* es wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält eine Masse, die auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde überzogen ist; diese ist Titanmetall, aber der gröfsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löse sich das Titanmetall auf; denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsteht auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, dass man glauben könnte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, dass das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen lässt, und kann kaum in glühendem Salpeter oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst,

ohne dass man Zeichen der Reduction der Phosphorsäure wahrnimmt. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in die reducirende Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxydul anzusehen, welches dadurch auf diesem Wege gebildet ist, dass die Titansäure nur an ihrer äufseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte.

Das Oxydul ist nicht analysirt. Berthier hat gefunden, dass die Titansäure durch Behandlung im Kohlentiegel nach der vorhin angeführten Methode nicht mehr als 6 Procent an Gewicht verliert, was gar zu wenig ist, als dass die schwarze Masse als Titanoxydul oder als ein Titanoxyd angesehen werden könnte. Er mengte daher 100 Theile Titansäure mit 24 Theilen Kohlenpulver, legte das Gemenge in einen Kohlentiegel, und setzte es darin einer zur Reduction erforderlichen hohen Temperatur aus. Dadurch bekam er einen schwarzen Körper, der im Uebrigen dem vorhin beschriebenen ähnlich war, aber die angewandten 124 Theile liefsen nur 80 Theile von dem schwarzen Körper zurück. Wenn die verloren gegangenen 44 Theile Kohlenoxydgas gewesen sind, so hätte dieses 25,13 Theile Sauerstoff und 18,87 Theile Kohlenstoff enthalten, von dem also 5,13 Thle. in der erhaltenen Titanmasse eingemengt zurückgeblieben wären. Das Oxyd hätte also aus 74,87 Titan und 25,13 Sauerstoff bestanden, was ein etwas gröfserer Gehalt an Sauerstoff ist, als einem Atom von jedem Bestandtheile entspricht, der sich aber daraus leicht erklären lässt, dass die Oberfläche der Masse eine Haut von völlig reducirtem Metall enthalten haben muss. Man kann nach diesem Versuche annehmen, dass das Titanoxydul aus 1 Atom von jedem seiner Bestandtheile zusammengesetzt ist = TiO oder $\dot{Ti}$, was nach dem Rose'schen Atomgewicht 24,773 Proc. Sauerstoff entspricht.

2. *Titanoxyd* wird erhalten, wenn man Eisen, Zinn oder am besten Zink in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure stellt, und die Flasche zur Ableitung des sich entwickelnden Wasserstoffgases mit einem Gasrohr versieht, wodurch auch der Zutritt der Luft abgehalten wird. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch anfangs veilchenblau und darauf dunkel purpurfarben,

worauf sich zuletzt Titanoxyd in Gestalt eines dunklen violetten Pulvers niederschlägt. Wendet man, anstatt eines der vorhergehenden Metalle, Kupfer, einen grofsen Ueberschuss an Salzsäure und eine luftdicht verschlossene Flasche an, und lässt diese einige Tage lang in einer Temperatur von + 40° bis + 50° stehen, so wird das Titanchlorid unter denselben Farbenveränderungen zu Titansesquichlorür reducirt, ohne dass sich Titanoxyd niederschlägt. Wird aber diese Flüssigkeit in einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gegossen, so zersetzt sich das Sesquichlorür und es wird Titanoxyd niedergeschlagen, während Kupferchlorür in dem Ammoniak aufgelöst bleibt. Das nach diesen Methoden hervorgebrachte Titanoxyd lässt sich aber nicht auswaschen und trocknen, ohne dass es sich dabei zu Titansäure oxydirt; aber es löst sich mit weinrother Farbe in Sauerstoffsäuren auf und weist dadurch seine Eigenschaft einer Salzbasis aus. In diesen Lösungen oxydirt es sich jedoch sehr rasch, so dass dieselben in kurzer Zeit farblos werden, wenn nicht die Luft sorgfältig davon abgehalten wird.

Nach Berthier soll es etwas beständiger auf trockenem Wege erhalten werden. Derselbe mengte gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $\frac{1}{5}$ Kohlenpulver vom Gewicht der Titansäure, und schmolz das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, anfangs in gelinder Hitze und nachher in strenger Weifsglühhitze. Die erkaltete Masse wurde zu Pulver gerieben und dieses mit Wasser behandelt, worin sich Schwefelnatrium auflöste, mit Zurücklassung von Titanoxyd, gemengt mit ein wenig Schwefeltitan. Dasselbe kann gewaschen und getrocknet werden, worauf es ein fast schwarzes Pulver ist, welches einem grofsen Theil nach mit weinrother Farbe in Säuren löslich ist. — Kersten schmilzt die Titansäure mit zweifach-phosphorsaurem Natron zusammen, reibt die Masse zu Pulzer und glüht dasselbe dann in einem Strome von Wasserstoffgas, so lange sich dabei noch Wasser bildet. Die erhaltene lavendelblaue Verbindung wird mit Wasser ausgelaugt, worin ein blaues Pulver ungelöst bleibt, welches ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich höher zu oxydiren. Aber wahrscheinlich ist dasselbe phosphorsaures Titanoxyd. Beim Glühen brennt es sich weifs.

Fuchs hat die Quantität Kupfer bestimmt, welche bei ih-

rer Verwandlung in Chlorür das Titanchlorid in Titansesquichlorür reducirt, und hiernach die Zusammensetzung des Titanoxyds berechnet. Dasselbe besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	66,94 . . .	66,356	2
Sauerstoff . .	33,06 . . .	33,643	3

Atomgewicht 907,324 R. und 891,62 M. = $\text{Ti}O^3$ oder $\dddot{\text{Ti}}$. Man hat es als eine Verbindung von Titansäure mit Titanoxydul betrachtet; aber auf der einen Seite scheint seine Verbindbarkeit mit Säuren und auf der anderen Seite der Umstand, dass das Titan nach der Analogie mit mehreren anderen Metallen ein so zusammengesetztes Oxyd haben muss, darzulegen, dass es eine selbstständige Oxydationsstufe ist.

3. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie Rutil genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner blutrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr specif. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermafsen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem

worauf sich zuletzt Titanoxyd in Gestalt eines dunklen violetten Pulvers niederschlägt. Wendet man, anstatt eines der vorhergehenden Metalle, Kupfer, einen grofsen Ueberschuss an Salzsäure und eine luftdicht verschlossene Flasche an, und lässt diese einige Tage lang in einer Temperatur von + 40° bis + 50° stehen, so wird das Titanchlorid unter denselben Farbenveränderungen zu Titansesquichlorür reducirt, ohne dass sich Titanoxyd niederschlägt. Wird aber diese Flüssigkeit in einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gegossen, so zersetzt sich das Sesquichlorür und es wird Titanoxyd niedergeschlagen, während Kupferchlorür in dem Ammoniak aufgelöst bleibt. Das nach diesen Methoden hervorgebrachte Titanoxyd lässt sich aber nicht auswaschen und trocknen, ohne dass es sich dabei zu Titansäure oxydirt; aber es löst sich mit weinrother Farbe in Sauerstoffsäuren auf und weist dadurch seine Eigenschaft einer Salzbasis aus. In diesen Lösungen oxydirt es sich jedoch sehr rasch, so dass dieselben in kurzer Zeit farblos werden, wenn nicht die Luft sorgfältig davon abgehalten wird.

Nach Berthier soll es etwas beständiger auf trockenem Wege erhalten werden. Derselbe mengte gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $\frac{1}{5}$ Kohlenpulver vom Gewicht der Titansäure, und schmolz das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, anfangs in gelinder Hitze und nachher in strenger Weifsglühhitze. Die erkaltete Masse wurde zu Pulver gerieben und dieses mit Wasser behandelt, worin sich Schwefelnatrium auflöste, mit Zurücklassung von Titanoxyd, gemengt mit ein wenig Schwefeltitan. Dasselbe kann gewaschen und getrocknet werden, worauf es ein fast schwarzes Pulver ist, welches einem grofsen Theil nach mit weinrother Farbe in Säuren löslich ist. — Kersten schmilzt die Titansäure mit zweifach-phosphorsaurem Natron zusammen, reibt die Masse zu Pulzer und glüht dasselbe dann in einem Strome von Wasserstoffgas, so lange sich dabei noch Wasser bildet. Die erhaltene lavendelblaue Verbindung wird mit Wasser ausgelaugt, worin ein blaues Pulver ungelöst bleibt, welches ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich höher zu oxydiren. Aber wahrscheinlich ist dasselbe phosphorsaures Titanoxyd. Beim Glühen brennt es sich weifs.

Fuchs hat die Quantität Kupfer bestimmt, welche bei ih-

rer Verwandlung in Chlorür das Titanchlorid in Titansesquichlorür reducirt, und hiernach die Zusammensetzung des Titanoxyds berechnet. Dasselbe besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan . . .	66,94	66,356	2
Sauerstoff . .	33,06	33,643	3

Atomgewicht 907,324 R. und 891,62 M. = $\text{Ti}O^3$ oder $\dddot{\text{Ti}}$.
Man hat es als eine Verbindung von Titansäure mit Titanoxydul betrachtet; aber auf der einen Seite scheint seine Verbindbarkeit mit Säuren und auf der anderen Seite der Umstand, dass das Titan nach der Analogie mit mehreren anderen Metallen ein so zusammengesetztes Oxyd haben muss, darzulegen, dass es eine selbstständige Oxydationsstufe ist.

3. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie Rutil genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner blutrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr specif. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermafsen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem

Ueberschusse des Sulfhydrats aufgelöst wird. Der Niederschlag ist schwarz und besteht aus einem Gemenge von Titansäure mit Schwefeleisen und Schwefelmangan. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird das Klare mit einem Heber abgezogen, welches einen am Geruch erkennbaren Ueberschuss von Ammonium-Sulfhydrat enthalten muss. Im entgegengesetzten Falle müsste es zugesetzt, die Flüssigkeit damit umgeschüttelt und darauf wieder klären gelassen werden. Der in der Flasche zurückbleibende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser übergossen; diese löst die Schwefelmetalle auf, ohne die geringste Spur von Titansäure aufzunehmen. Aber die Flüssigkeit muss überschüssige schweflige Säure enthalten, wenn man sicher sein will, alles Eisen und Mangan ausgezogen zu haben. Die Titansäure wird auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und getrocknet. Diese leichte Methode, die Titansäure eisenfrei darzustellen, ist dieselbe, welche bei der Zirconerde angewendet wird, und ist für beide Fälle von Berthier vorgeschlagen. Die so gereinigte Titansäure ist weifs und behält diese Farbe auch nach dem Glühen, wiewohl sie, während sie heifs ist, citrongelb erscheint.

Zur Ausziehung der Titansäure aus dem titansauren Eisenoxydul (Titaneisen), dem verbreitetsten Titan-Mineral, giebt H. Rose folgendes Verfahren an: Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird innig mit Schwefel gemengt und in einem verschlossenen Gefäfse allmälig bis zum Glühen erhitzt. Auf Kosten des Eisenoxyduls bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen, welches letztere sich leicht vermittelst Chlorwasserstoffsäure wegnehmen lässt. Die zurückbleibende Titansäure wird gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Hierdurch werden die letzten Spuren von Eisenoxydul in Schwefeleisen verwandelt und können durch Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgezogen werden; die Titansäure bleibt alsdann rein zurück.

Eine bereits in Auflösung befindliche eisenhaltige Titansäure kann nach der bei der Zirconerde angeführten Methode (B. II. p. 185), vermittelst Weinsäure und Ammonium-Sulfhydrat, vom Eisen befreit werden.

Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali

geschmolzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber auf diese Weise dargestellt, enthält sie stets etwas Eisen und bekommt nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Die reine Titansäure ist ein weifses, geschmackloses, unschmelzbares Pulver, welches jedesmal beim Erhitzen schön gelb und beim Erkalten wieder weifs wird. In Lackmusinfusion gelegt, röthet die Titansäure den Antheil von Flüssigkeit, den sie absorbirt, selbst wenn sie zuvor roth geglüht worden ist. Aber nach dem Glühen ist sie auf nassem Wege unlöslich und macht eine Modification der Titansäure aus, die Tiβ zum Radical zu haben scheint. Ich habe angeführt, dass die Titansäure, so viel aus ihrem Vorkommen im Mineralreiche, in mit einander nicht vereinbaren Formen, geschlossen werden kann, isomerische Modificationen hat, von denen wir zufolge ihrer chemischen Eigenschaften wenigstens zwei unterscheiden können, die wir mit a und mit b bezeichnen wollen.

^{a}Titansäure wird aus der so gereinigten geglüheten Säure auf mehrfache Weise erhalten:

1. Wenn man die geglühete Säure mit Kohle mengt und das Gemenge in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt, so entstehen Kohlenoxydgas und ^{a}Titanchlorid, welches in flüssiger Gestalt überdestillirt, und aus dessen Lösung in Wasser die ^{a}Titansäure durch einen Zusatz von Alkali niedergeschlagen werden kann.

2. Wenn geglühete Titansäure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit über einer Spirituslampe gelinde erhitzt wird, bis die überschüssige Schwefelsäure davon abgedunstet ist. Das erkaltete Salz ist in Wasser auflöslich.

3. Wenn man die Titansäure mit ihrer doppelten Gewichts-Quantität eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron zu gleichen Atomgewichten mengt, und das Gemenge in einem Platintiegel schmilzt, so lange sich noch Kohlensäuregas daraus entwickelt. Das erkaltete Salz wird zu Pulver gerieben und in kalter Salzsäure aufgelöst.

Aus ihren Auflösungen in den Säuren wird die ^{a}Titansäure durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist wasserhaltige ^{a}Titansäure; sie ist weifs, gallertartig, in Säuren sehr löslich, und selbst auch in geringer Menge löslich in den kohlensau-

ren Alkalien, und ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Eine vollständige Lösung in kohlensauren Alkalien ist nur dadurch zu erhalten, dass man ein aufgelöstes Titansalz tropfenweise in die Auflösung des kohlensauren Alkali's fallen lässt, mit der Vorsicht, dass man jedesmal die Wiederauflösung des Niederschlags abwartet, ehe man einen neuen Antheil vom Titansalz zusetzt. Ist die Säure schon seit einiger Zeit niedergeschlagen, so hat sie einen grofsen Theil ihrer Löslichkeit verloren. Aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird sie durch fortgesetztes Kochen wieder niedergeschlagen. Um sie aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali oder Natron wieder zu erhalten, muss man die Flüssigkeit mit Salmiak vermischen und kochen.

ᵇTitansäure entsteht aus der vorhergehenden durch Glühen. Erhitzt man das Hydrat der ᵃTitansäure gelinde, so geht das Wasser daraus weg. In einer bedeutend darüber erhöhten Temperatur wird sie von einem Feuerphänomen durchfahren, während sie in ᵇTitansäure übergeht, in welchem Zustande sich jede für sich geglühete Titansäure befindet.

Es ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt worden, ob nicht zwischen den beiden eben angeführten eine isomerische Modification liegt, welche entsteht, wenn man Lösungen von ᵃTitansäure in Säuren anhaltend kocht, oder ob diese nur auf nassem Wege hervorgebrachte ᵇTitansäure ist. Der Niederschlag ist dann wasserhaltige ᵇTitansäure.

Wenn man die verdünnte Auflösung von Titanchlorid oder von schwefelsaurer Titansäure längere Zeit kocht, so schlägt sich die Säure in dieser Modification vollständig nieder und ist alsdann in wässerigen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich. Wäscht man aus der mit Alkali geglühten Titansäure das Alkali mit Wasser aus, und kocht das zurückbleibende weifse Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so befindet sich die erhaltene Titansäure ebenfalls in dieser zweiten Modification. In diesem Zustande zeichnet sie sich dadurch aus, dass, wenn man sie auf einem Filtrum auswäscht, die davon ablaufende Flüssigkeit nur so lange klar ist, als sie ein Salz aufgelöst enthält; dass aber die Titansäure, so wie man reines Wasser aufgiefst, mit diesem eine Art von Milch oder Emulsion bildet, welche durch das Filtrum geht, so dass zuletzt nichts mehr darauf bleibt. Um dies zu verhindern, wäscht man die Säure mit einer verdünn-

ten Salmiaklösung, und verjagt dann den Salmiak durch Glühen. Auch in den im Mineralreich vorkommenden Verbindungen kommt die Titansäure in den beiden Modificationen vor; denn manche davon sind in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich, andere dagegen werden davon nur zersetzt, und die Titansäure bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Wir kommen jetzt wieder auf die natürliche Titansäure und deren verschiedene Zustände zurück, welche von H. Rose genauer untersucht worden sind, der darin nichts Anderes als Titan und Sauerstoff gefunden hat, mit unwesentlichen Spuren von Eisen- und Manganoxyden.

Der *Rutil* ist ein gerades quadratisches Prisma von rothbrauner Farbe. Er ist durchsichtig und hat 4,255 specifisches Gewicht.

Der *Brookit* bildet ein gerades rhombisches Prisma, ist durchsichtig, theils pomeranzengelb, theils haarbraun, und hat 4,167 specif. Gewicht.

Der *Anatas* ist in Quadrat-Octaëdern krystallisirt, die von ihren Flächen das Licht mit grauem Metallglanz zurückwerfen, die aber an dünnen Kanten durchscheinend sind, zuweilen mit braungelber, zuweilen mit indigblauer Farbe. Sein specifisches Gewicht ist noch niedriger, nämlich = 3,82 bis 3,912.

Hier ist also ein verschiedenes specifisches Gewicht mit einer verschiedenen Krystallform verbunden. Rose fand, dass die durch anfangendes Glühen von Wasser befreite Titansäure nur 3,671 specifisches Gewicht hat. Wird sie darauf eine Weile stärker erhitzt, so erhält sie ohne Gewichtsveränderung = 3,959 specif. Gewicht, was dem des Anatases sehr nahe kommt. Als sie darauf bis zum Weifsglühen erhitzt wurde, so bekam sie das specif. Gewicht des Brookits oder = 4,158. Anatas-Krystalle hatten durch Erhitzen bis zum Weifsglühen dieselbe Vergröfserung im specif. Gewicht erfahren, ohne im Uebrigen ihre Form oder ihr absolutes Gewicht verändert zu haben. Nachdem die Titansäure der hohen und anhaltenden Temperatur eines Porzellanofens ausgesetzt worden war, war sie zusammengesintert und braun geworden, wie Rutil, und hatte auch dessen höheres specif. Gewicht erhalten, nämlich = 4,229. Rose fand jedoch, dass diese Veränderungen im specif. Gewicht auch durch eine schwächere Hitze stattfinden, wenn diese lange Zeit unterhalten wird. Er fand ferner,

dass diese Farbenveränderungen eigentlich mit der Titansäure stattfinden, welche durch Fällung mit Ammoniak aus einer Auflösung von Titanchlorid erhalten worden ist, aber nicht mit der, die sich durch Kochen einer Lösung von schwefelsaurer Titansäure abscheidet, und welche nachher zur Befreiung von einem Rückhalt an Schwefelsäure in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden ist. Diese bekam durch fortgesetztes Glühen zuletzt 4,22 specif. Gewicht. Man könnte vermuthen, dass die braune Farbe des Rutils und der im Porzellanofen geglüheten Säure von einer geringen Quantität von titansaurem Titanoxyd herrühre. Aber Rose versuchte, die braun gewordene Säure durch starkes Glühen in einem Strome von Sauerstoffgas wieder weifs zu erhalten, was aber nicht stattfand. Diese trimorphen Modificationen scheinen alle der ᵇTitansäure anzugehören.

Man hat zuweilen bei Mineralanalysen die Titansäure mit der Zirconerde verwechselt, mit welcher sie viel gemein hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emailblaue Farbe. Obgleich es daher, wenn diese Körper für sich vorkommen, nicht schwer auszumachen ist, mit welchem man es zu thun hat, so ist es doch, wenn sie zusammen vorkommen (wie z. B. in der nativen titansauren Zirconerde) unmöglich, sie auf eine solche Weise von einander zu scheiden, dass ihre relativen Mengen genau bestimmt werden können. Sie sind nämlich beide gleich auflöslich in kohlensaurem Alkali. Die Auflösungen der Zirconerde werden von schwefelsaurem Kali gefällt, aber nicht die der Titansäure, besonders wenn sie einen Ueberschuss an Säure haben; aber aus ihren vermengten Auflösungen fällt schwefelsaures Kali titansaure Zirconerde. Schwefelsaure Zirconerde wird nicht durch Kochen gefällt, aber schwefelsaure Titansäure wird gefällt, wenn sie hinreichend verdünnt ist; aus ihren vermengten Auflösungen wird dagegen durch Kochen wenig oder nichts gefällt. Die Auflö-

sungen der Zirconerde werden nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen, dasselbe fällt aber die Titansäure mit brauner Farbe. Aus ihrer gemengten Auflösung wird nichts gefällt und das Zirconerdesalz löst schon gefälltes Cyaneisentitan mit brauner Farbe auf. Wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und beide werden niedergeschlagen. Galläpfelinfusion schlägt beide nieder. Es ist daher zu wünschen, dass eine Methode zu ihrer quantitativen Trennung gefunden werde.

Die Titansäure besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	60,29 . . .	59,662 . .	1
Sauerstoff . . .	39,71 . . .	40,338 . .	2

Atomgewicht nach R. = 503,662, nach M. = 495,81 = TiO^2 oder $\ddot{T}i$. Ihre Sättigungscapacität beträgt die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Titansäure besitzt die, den schwachen Säuren im Allgemeinen eigenthümliche Eigenschaft, sich als Basis mit starken Säuren verbinden zu können und damit eine besondere Klasse von Salzen zu bilden, die man Titansalze nennen könnte. Indessen verbindet sie sich mit wenigen Säuren in so grofser Proportion wie die elektropositiven Oxyde, und selten bildet sie mit den Säuren Verbindungen, die den neutralen Salzen entsprechend sind.

Die Titansäure wird in der Porzellanmalerei als gelbe Farbe angewandt.

Schwefeltitan. Es ist von H. Rose entdeckt worden; er erhielt dasselbe, als er in einer Porzellanröhre Titansäure weifsglühend machte und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber leitete. Die Umwandlung in Schwefelmetall erfordert eine starke und anhaltende Hitze; das Nähere des Verfahrens ist übrigens beim Schwefeltantal S. 376 beschrieben worden. Man erhält das Schwefeltitan in dichten, grünen Klumpen, die vom geringsten Druck einen dunkelgelben metallischen Strich annehmen. Zufolge seiner feinen Zertheilung lässt es sich wie Talkpulver als metallischer Ueberzug auf die Haut einreiben. In der Luft erhitzt, ist es sehr leicht zu rösten und bildet Titansäure. Von Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt beim Kochen zugleich den Schwefel und lässt

dunkles Pulver, welches durch Reiben mit einem harten Körper einen rothen Strich annimmt, sich in Königswasser auflöst, und beim Erhitzen zu Titansäure verbrennt.

Das Atom des Titans wiegt, nach H. Rose, 303,662, nach Mosander 295,81. Es wird mit Ti bezeichnet.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind von H. Rose einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Er hat gezeigt, dass seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt, eine Salzbase zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröfsten Rechte den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch niedrigere Oxydationsstufen. Im Allgemeinen ahmt das Titan die Verhältnisse des Zinns nach.

1. *Titanoxydul;* es wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält eine Masse, die auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde überzogen ist; diese ist Titanmetall, aber der gröfsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löse sich das Titanmetall auf; denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsteht auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, dass man glauben könnte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, dass das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen lässt, und kann kaum in glühendem Salpeter oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst,

ohne dass man Zeichen der Reduction der Phosphorsäure wahrnimmt. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in die reducirende Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxydul anzusehen, welches dadurch auf diesem Wege gebildet ist, dass die Titansäure nur an ihrer äufseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte.

Das Oxydul ist nicht analysirt. Berthier hat gefunden, dass die Titansäure durch Behandlung im Kohlentiegel nach der vorhin angeführten Methode nicht mehr als 6 Procent an Gewicht verliert, was gar zu wenig ist, als dass die schwarze Masse als Titanoxydul oder als ein Titanoxyd angesehen werden könnte. Er mengte daher 100 Theile Titansäure mit 24 Theilen Kohlenpulver, legte das Gemenge in einen Kohlentiegel, und setzte es darin einer zur Reduction erforderlichen hohen Temperatur aus. Dadurch bekam er einen schwarzen Körper, der im Uebrigen dem vorhin beschriebenen ähnlich war, aber die angewandten 124 Theile liefsen nur 80 Theile von dem schwarzen Körper zurück. Wenn die verloren gegangenen 44 Theile Kohlenoxydgas gewesen sind, so hätte dieses 25,13 Theile Sauerstoff und 18,87 Theile Kohlenstoff enthalten, von dem also 5,13 Thle. in der erhaltenen Titanmasse eingemengt zurückgeblieben wären. Das Oxyd hätte also aus 74,87 Titan und 25,13 Sauerstoff bestanden, was ein etwas gröfserer Gehalt an Sauerstoff ist, als einem Atom von jedem Bestandtheile entspricht, der sich aber daraus leicht erklären lässt, dass die Oberfläche der Masse eine Haut von völlig reducirtem Metall enthalten haben muss. Man kann nach diesem Versuche annehmen, dass das Titanoxydul aus 1 Atom von jedem seiner Bestandtheile zusammengesetzt ist = TiO oder $\dot{Ti}$, was nach dem Rose'schen Atomgewicht 24,773 Proc. Sauerstoff entspricht.

2. *Titanoxyd* wird erhalten, wenn man Eisen, Zinn oder am besten Zink in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure stellt, und die Flasche zur Ableitung des sich entwickelnden Wasserstoffgases mit einem Gasrohr versieht, wodurch auch der Zutritt der Luft abgehalten wird. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch anfangs veilchenblau und darauf dunkel purpurfarben,

worauf sich zuletzt Titanoxyd in Gestalt eines dunklen violetten Pulvers niederschlägt. Wendet man, anstatt eines der vorhergehenden Metalle, Kupfer, einen grofsen Ueberschuss an Salzsäure und eine luftdicht verschlossene Flasche an, und lässt diese einige Tage lang in einer Temperatur von + 40° bis + 50° stehen, so wird das Titanchlorid unter denselben Farbenveränderungen zu Titansesquichlorür reducirt, ohne dass sich Titanoxyd niederschlägt. Wird aber diese Flüssigkeit in einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak gegossen, so zersetzt sich das Sesquichlorür und es wird Titanoxyd niedergeschlagen, während Kupferchlorür in dem Ammoniak aufgelöst bleibt. Das nach diesen Methoden hervorgebrachte Titanoxyd lässt sich aber nicht auswaschen und trocknen, ohne dass es sich dabei zu Titansäure oxydirt; aber es löst sich mit weinrother Farbe in Sauerstoffsäuren auf und weist dadurch seine Eigenschaft einer Salzbasis aus. In diesen Lösungen oxydirt es sich jedoch sehr rasch, so dass dieselben in kurzer Zeit farblos werden, wenn nicht die Luft sorgfältig davon abgehalten wird.

Nach Berthier soll es etwas beständiger auf trockenem Wege erhalten werden. Derselbe mengte gleiche Theile Titansäure, kohlensaures Natron und Schwefel mit $\frac{1}{5}$ Kohlenpulver vom Gewicht der Titansäure, und schmolz das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, anfangs in gelinder Hitze und nachher in strenger Weifsglühhitze. Die erkaltete Masse wurde zu Pulver gerieben und dieses mit Wasser behandelt, worin sich Schwefelnatrium auflöste, mit Zurücklassung von Titanoxyd, gemengt mit ein wenig Schwefeltitan. Dasselbe kann gewaschen und getrocknet werden, worauf es ein fast schwarzes Pulver ist, welches einem grofsen Theil nach mit weinrother Farbe in Säuren löslich ist. — Kersten schmilzt die Titansäure mit zweifach-phosphorsaurem Natron zusammen, reibt die Masse zu Pulzer und glüht dasselbe dann in einem Strome von Wasserstoffgas, so lange sich dabei noch Wasser bildet. Die erhaltene lavendelblaue Verbindung wird mit Wasser ausgelaugt, worin ein blaues Pulver ungelöst bleibt, welches ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich höher zu oxydiren. Aber wahrscheinlich ist dasselbe phosphorsaures Titanoxyd. Beim Glühen brennt es sich weifs.

Fuchs hat die Quantität Kupfer bestimmt, welche bei ih-

rer Verwandlung in Chlorür das Titanchlorid in Titansesquichlorür reducirt, und hiernach die Zusammensetzung des Titanoxyds berechnet. Dasselbe besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	66,94	66,356	2
Sauerstoff	33,06	33,643	3

Atomgewicht 907,324 R. und 891,62 M. = TiO^3 oder $\dddot{\text{Ti}}$. Man hat es als eine Verbindung von Titansäure mit Titanoxydul betrachtet; aber auf der einen Seite scheint seine Verbindbarkeit mit Säuren und auf der anderen Seite der Umstand, dass das Titan nach der Analogie mit mehreren anderen Metallen ein so zusammengesetztes Oxyd haben muss, darzulegen, dass es eine selbstständige Oxydationsstufe ist.

3. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie Rutil genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner blutrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr specif. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermafsen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem

Ueberschusse des Sulfhydrats aufgelöst wird. Der Niederschlag ist schwarz und besteht aus einem Gemenge von Titansäure mit Schwefeleisen und Schwefelmangan. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird das Klare mit einem Heber abgezogen, welches einen am Geruch erkennbaren Ueberschuss von Ammonium-Sulfhydrat enthalten muss. Im entgegengesetzten Falle müsste es zugesetzt, die Flüssigkeit damit umgeschüttelt und darauf wieder klären gelassen werden. Der in der Flasche zurückbleibende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser übergossen; diese löst die Schwefelmetalle auf, ohne die geringste Spur von Titansäure aufzunehmen. Aber die Flüssigkeit muss überschüssige schweflige Säure enthalten, wenn man sicher sein will, alles Eisen und Mangan ausgezogen zu haben. Die Titansäure wird auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und getrocknet. Diese leichte Methode, die Titansäure eisenfrei darzustellen, ist dieselbe, welche bei der Zirconerde angewendet wird, und ist für beide Fälle von Berthier vorgeschlagen. Die so gereinigte Titansäure ist weifs und behält diese Farbe auch nach dem Glühen, wiewohl sie, während sie heifs ist, citrongelb erscheint.

Zur Ausziehung der Titansäure aus dem titansauren Eisenoxydul (Titaneisen), dem verbreitetsten Titan-Mineral, giebt H. Rose folgendes Verfahren an: Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird innig mit Schwefel gemengt und in einem verschlossenen Gefäfse allmälig bis zum Glühen erhitzt. Auf Kosten des Eisenoxyduls bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen, welches letztere sich leicht vermittelst Chlorwasserstoffsäure wegnehmen lässt. Die zurückbleibende Titansäure wird gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Hierdurch werden die letzten Spuren von Eisenoxydul in Schwefeleisen verwandelt und können durch Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgezogen werden; die Titansäure bleibt alsdann rein zurück.

Eine bereits in Auflösung befindliche eisenhaltige Titansäure kann nach der bei der Zirconerde angeführten Methode (B. II. p. 185), vermittelst Weinsäure und Ammonium-Sulfhydrat, vom Eisen befreit werden.

Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali

geschmolzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure die Titansäure mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber auf diese Weise dargestellt, enthält sie stets etwas Eisen und bekommt nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Die reine Titansäure ist ein weifses, geschmackloses, unschmelzbares Pulver, welches jedesmal beim Erhitzen schön gelb und beim Erkalten wieder weifs wird. In Lackmusinfusion gelegt, röthet die Titansäure den Antheil von Flüssigkeit, den sie absorbirt, selbst wenn sie zuvor roth geglüht worden ist. Aber nach dem Glühen ist sie auf nassem Wege unlöslich und macht eine Modification der Titansäure aus, die Tiβ zum Radical zu haben scheint. Ich habe angeführt, dass die Titansäure, so viel aus ihrem Vorkommen im Mineralreiche, in mit einander nicht vereinbaren Formen, geschlossen werden kann, isomerische Modificationen hat, von denen wir zufolge ihrer chemischen Eigenschaften wenigstens zwei unterscheiden können, die wir mit a und mit b bezeichnen wollen.

^{a}Titansäure wird aus der so gereinigten geglüheten Säure auf mehrfache Weise erhalten:

1. Wenn man die geglühete Säure mit Kohle mengt und das Gemenge in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt, so entstehen Kohlenoxydgas und ^{a}Titanchlorid, welches in flüssiger Gestalt überdestillirt, und aus dessen Lösung in Wasser die ^{a}Titansäure durch einen Zusatz von Alkali niedergeschlagen werden kann.

2. Wenn geglühete Titansäure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit über einer Spirituslampe gelinde erhitzt wird, bis die überschüssige Schwefelsäure davon abgedunstet ist. Das erkaltete Salz ist in Wasser auflöslich.

3. Wenn man die Titansäure mit ihrer doppelten Gewichts-Quantität eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Natron zu gleichen Atomgewichten mengt, und das Gemenge in einem Platintiegel schmilzt, so lange sich noch Kohlensäuregas daraus entwickelt. Das erkaltete Salz wird zu Pulver gerieben und in kalter Salzsäure aufgelöst.

Aus ihren Auflösungen in den Säuren wird die ^{a}Titansäure durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist wasserhaltige ^{a}Titansäure; sie ist weifs, gallertartig, in Säuren sehr löslich, und selbst auch in geringer Menge löslich in den kohlensau-

ren Alkalien, und ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Eine vollständige Lösung in kohlensauren Alkalien ist nur dadurch zu erhalten, dass man ein aufgelöstes Titansalz tropfenweise in die Auflösung des kohlensauren Alkali's fallen lässt, mit der Vorsicht, dass man jedesmal die Wiederauflösung des Niederschlags abwartet, ehe man einen neuen Antheil vom Titansalz zusetzt. Ist die Säure schon seit einiger Zeit niedergeschlagen, so hat sie einen grofsen Theil ihrer Löslichkeit verloren. Aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird sie durch fortgesetztes Kochen wieder niedergeschlagen. Um sie aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali oder Natron wieder zu erhalten, muss man die Flüssigkeit mit Salmiak vermischen und kochen.

ᵇTitansäure entsteht aus der vorhergehenden durch Glühen. Erhitzt man das Hydrat der ᵃTitansäure gelinde, so geht das Wasser daraus weg. In einer bedeutend darüber erhöhten Temperatur wird sie von einem Feuerphänomen durchfahren, während sie in ᵇTitansäure übergeht, in welchem Zustande sich jede für sich geglühete Titansäure befindet.

Es ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt worden, ob nicht zwischen den beiden eben angeführten eine isomerische Modification liegt, welche entsteht, wenn man Lösungen von ᵃTitansäure in Säuren anhaltend kocht, oder ob diese nur auf nassem Wege hervorgebrachte ᵇTitansäure ist. Der Niederschlag ist dann wasserhaltige ᵇTitansäure.

Wenn man die verdünnte Auflösung von Titanchlorid oder von schwefelsaurer Titansäure längere Zeit kocht, so schlägt sich die Säure in dieser Modification vollständig nieder und ist alsdann in wässerigen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich. Wäscht man aus der mit Alkali geglühten Titansäure das Alkali mit Wasser aus, und kocht das zurückbleibende weifse Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so befindet sich die erhaltene Titansäure ebenfalls in dieser zweiten Modification. In diesem Zustande zeichnet sie sich dadurch aus, dass, wenn man sie auf einem Filtrum auswäscht, die davon ablaufende Flüssigkeit nur so lange klar ist, als sie ein Salz aufgelöst enthält; dass aber die Titansäure, so wie man reines Wasser aufgiefst, mit diesem eine Art von Milch oder Emulsion bildet, welche durch das Filtrum geht, so dass zuletzt nichts mehr darauf bleibt. Um dies zu verhindern, wäscht man die Säure mit einer verdünn-

ten Salmiaklösung, und verjagt dann den Salmiak durch Glühen. Auch in den im Mineralreich vorkommenden Verbindungen kommt die Titansäure in den beiden Modificationen vor; denn manche davon sind in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich, andere dagegen werden davon nur zersetzt, und die Titansäure bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Wir kommen jetzt wieder auf die natürliche Titansäure und deren verschiedene Zustände zurück, welche von H. Rose genauer untersucht worden sind, der darin nichts Anderes als Titan und Sauerstoff gefunden hat, mit unwesentlichen Spuren von Eisen- und Manganoxyden.

Der *Rutil* ist ein gerades quadratisches Prisma von rothbrauner Farbe. Er ist durchsichtig und hat 4,255 specifisches Gewicht.

Der *Brookit* bildet ein gerades rhombisches Prisma, ist durchsichtig, theils pomeranzengelb, theils haarbraun, und hat 4,167 specif. Gewicht.

Der *Anatas* ist in Quadrat-Octaëdern krystallisirt, die von ihren Flächen das Licht mit grauem Metallglanz zurückwerfen, die aber an dünnen Kanten durchscheinend sind, zuweilen mit braungelber, zuweilen mit indigblauer Farbe. Sein specifisches Gewicht ist noch niedriger, nämlich = 3,82 bis 3,912.

Hier ist also ein verschiedenes specifisches Gewicht mit einer verschiedenen Krystallform verbunden. Rose fand, dass die durch anfangendes Glühen von Wasser befreite Titansäure nur 3,671 specifisches Gewicht hat. Wird sie darauf eine Weile stärker erhitzt, so erhält sie ohne Gewichtsveränderung = 3,959 specif. Gewicht, was dem des Anatases sehr nahe kommt. Als sie darauf bis zum Weifsglühen erhitzt wurde, so bekam sie das specif. Gewicht des Brookits oder = 4,158. Anatas-Krystalle hatten durch Erhitzen bis zum Weifsglühen dieselbe Vergröfserung im specif. Gewicht erfahren, ohne im Uebrigen ihre Form oder ihr absolutes Gewicht verändert zu haben. Nachdem die Titansäure der hohen und anhaltenden Temperatur eines Porzellanofens ausgesetzt worden war, war sie zusammengesintert und braun geworden, wie Rutil, und hatte auch dessen höheres specif. Gewicht erhalten, nämlich = 4,229. Rose fand jedoch, dass diese Veränderungen im specif. Gewicht auch durch eine schwächere Hitze stattfinden, wenn diese lange Zeit unterhalten wird. Er fand ferner,

dass diese Farbenveränderungen eigentlich mit der Titansäure stattfinden, welche durch Fällung mit Ammoniak aus einer Auflösung von Titanchlorid erhalten worden ist, aber nicht mit der, die sich durch Kochen einer Lösung von schwefelsaurer Titansäure abscheidet, und welche nachher zur Befreiung von einem Rückhalt an Schwefelsäure in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden ist. Diese bekam durch fortgesetztes Glühen zuletzt 4,22 specif. Gewicht. Man könnte vermuthen, dass die braune Farbe des Rutils und der im Porzellanofen geglüheten Säure von einer geringen Quantität von titansaurem Titanoxyd herrühre. Aber Rose versuchte, die braun gewordene Säure durch starkes Glühen in einem Strome von Sauerstoffgas wieder weifs zu erhalten, was aber nicht stattfand. Diese trimorphen Modificationen scheinen alle der Titansäure anzugehören.

Man hat zuweilen bei Mineralanalysen die Titansäure mit der Zirconerde verwechselt, mit welcher sie viel gemein hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emailblaue Farbe. Obgleich es daher, wenn diese Körper für sich vorkommen, nicht schwer auszumachen ist, mit welchem man es zu thun hat, so ist es doch, wenn sie zusammen vorkommen (wie z. B. in der nativen titansauren Zirconerde) unmöglich, sie auf eine solche Weise von einander zu scheiden, dass ihre relativen Mengen genau bestimmt werden können. Sie sind nämlich beide gleich auflöslich in kohlensaurem Alkali. Die Auflösungen der Zirconerde werden von schwefelsaurem Kali gefällt, aber nicht die der Titansäure, besonders wenn sie einen Ueberschuss an Säure haben; aber aus ihren vermengten Auflösungen fällt schwefelsaures Kali titansaure Zirconerde. Schwefelsaure Zirconerde wird nicht durch Kochen gefällt, aber schwefelsaure Titansäure wird gefällt, wenn sie hinreichend verdünnt ist; aus ihren vermengten Auflösungen wird dagegen durch Kochen wenig oder nichts gefällt. Die Auflö-

sungen der Zirconerde werden nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen, dasselbe fällt aber die Titansäure mit brauner Farbe. Aus ihrer gemengten Auflösung wird nichts gefällt und das Zirconerdesalz löst schon gefälltes Cyaneisentitan mit brauner Farbe auf. Wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und beide werden niedergeschlagen. Galläpfelinfusion schlägt beide nieder. Es ist daher zu wünschen, dass eine Methode zu ihrer quantitativen Trennung gefunden werde.

Die Titansäure besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	60,29	59,662	1
Sauerstoff	39,71	40,338	2

Atomgewicht nach R. = 503,662, nach M. = 495,81 = TiO^2 oder $\ddot{T}i$. Ihre Sättigungscapacität beträgt die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Titansäure besitzt die, den schwachen Säuren im Allgemeinen eigenthümliche Eigenschaft, sich als Basis mit starken Säuren verbinden zu können und damit eine besondere Klasse von Salzen zu bilden, die man Titansalze nennen könnte. Indessen verbindet sie sich mit wenigen Säuren in so grofser Proportion wie die elektropositiven Oxyde, und selten bildet sie mit den Säuren Verbindungen, die den neutralen Salzen entsprechend sind.

Die Titansäure wird in der Porzellanmalerei als gelbe Farbe angewandt.

Schwefeltitan. Es ist von H. Rose entdeckt worden; er erhielt dasselbe, als er in einer Porzellanröhre Titansäure weifsglühend machte und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber leitete. Die Umwandlung in Schwefelmetall erfordert eine starke und anhaltende Hitze; das Nähere des Verfahrens ist übrigens beim Schwefeltantal S. 376 beschrieben worden. Man erhält das Schwefeltitan in dichten, grünen Klumpen, die vom geringsten Druck einen dunkelgelben metallischen Strich annehmen. Zufolge seiner feinen Zertheilung lässt es sich wie Talkpulver als metallischer Ueberzug auf die Haut einreiben. In der Luft erhitzt, ist es sehr leicht zu rösten und bildet Titansäure. Von Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt beim Kochen zugleich den Schwefel und lässt

den gröfsten Theil der Titansäure ungelöst; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein grofser Theil der Säure auf. Von kaustischem Kali wird es zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, welches ungelöst bleibt, und Schwefelkalium, welches sich auflöst. Von alkalischen Sulfhydraten wird es nicht aufgelöst; auch kann es nicht auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden. Durch Schmelzen von Titansäure mit kohlensaurem Alkali und Schwefel bildet es sich nur bei Weifsglühhitze, und zwar, wie schon erwähnt wurde, zugleich mit titansaurem Titanoxyd. Setzt man das Gemenge einem Gebläsefeuer aus, so erhält man, nach Berthier, sehr viel Schwefeltitan in goldgelben, glänzenden Blättchen, die nach Auflösung des Salzes in Wasser, durch Abschlämmung von der übrigen Masse getrennt werden können.

Wiewohl das Schwefeltitan in seiner Zusammensetzung der Titansäure proportional, und also das Sulfid des Titans ist, so scheint es doch nicht das Vermögen zu besitzen, sich mit Schwefelbasen zu vereinigen, wenigstens nicht in der Modification, die sein Radical hat, nachdem es der hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, welche zu seiner Hervorbringung erforderlich ist. Ob es mit Schwefelkalium verbunden erhalten werden kann, wenn man Tiα in gelinder Hitze mit Kalium-Trisulfuret zusammenschmilzt, ist noch nicht versucht worden.

Das Schwefeltitan besteht aus:

	Nach H. Rose.	Nach Mosander.	Atome.
Titan	43,01 . . .	42,371 . .	1
Schwefel . . .	56,99 . . .	57,629 . .	2

Atomgewicht nach R. = 705,992, nach M. = 698,14 = TiS^2 oder $\acute{\dot{T}}i$.

Phosphortitan; man erhält es, nach Chenevix, durch Schmelzen von phosphorsaurer Titansäure mit Kohlenpulver bei strenger Weifsglühhitze. Die Verbindung ist weifs, metallisch, spröde und von körnigem Bruch.

Die Verbindungen des Titans mit den *Salzbildern* werden bei den Titansalzen beschrieben. — Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen; diese Verbindungen sind noch wenig untersucht.

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold. (*Aurum.*)

Das Gold wird stets nur in kleinen Mengen in der Natur angetroffen, aber man findet es fast in allen Ländern. In der gröfsten Menge hat man es in den dem Aequator am nächsten liegenden Theilen von Amerika, ferner in dem Sande mehrerer Flüsse Afrika's und in den Gegenden des Urals in Asien gefunden. Es kommt nur gediegen vor; gewöhnlich enthält es mehr oder weniger Silber, seltner ist sein Vorkommen in Verbindung mit Tellur. Es findet sich entweder in losen Erdschichten, aus denen es durch Flüsse, die jene durchschneiden, mitgeführt werden kann, oder in anstehendem Gestein. Zuweilen ist es in kleinen Partien in Schwefelkies eingewachsen, der dann nicht selten zufolge eines, durch das negativere Gold erregten elektrischen Einflusses mehr oder weniger vollständig in Eisenoxyd umgewandelt ist. Nach Gahn's Erfahrung giebt es kaum einen Schwefelkies, der nicht bei genauer Prüfung Spuren von Gold zu erkennen gäbe. In Südamerika und am Ural werden die gröfsten Mengen Goldes und mit der geringsten Mühe gewonnen. Gewöhnlich findet man es daselbst in gröfseren und kleineren Körnern zerstreut in Grand, Sand und Erde, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Das Gold kommt gewöhnlich in kleineren Körnern vor, zuweilen jedoch auch in gröfseren Klumpen. Merkwürdig ist in dieser Hinsicht das Goldsandlager zu Zarewo-Alexandrofsk am Ural, worin man Goldklumpen von vielen Pfunden an Gewicht gefunden hat. 1836 fand man darin ein Stück, welches 26 Pfd., und 1842 ein anderes Stück, welches $82\,{}^{73}/_{100}$ Pfund (schwedisches Gewicht) wog = 36,025 Kilogrammen. Die wichtigsten europäischen Goldgruben sind in Ungarn.

Aus seinen Erzen wird das Gold durch Quecksilber geschieden, nachdem man das meiste fremde Gestein durch Pochen, Waschen und Schlämmen entfernt hat; das Amalgam

wird durch Auspressen in dünnem Leder vom überschüssigen Quecksilber befreit, und das übrige Quecksilber alsdann abdestillirt, wobei das Gold, gewöhnlich mit etwas Silber verbunden, zurückbleibt. Auf ihren Goldgehalt werden die Golderze folgendermafsen geprüft: das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die Auflösung mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul vermischt; hierdurch wird das Gold metallisch niedergeschlagen. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, wäscht es aus und trocknet es. Goldhaltiger Schwefelkies wird auf die Art geprüft, dass man ihn in fein gepulvertem Zustande mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei Gold und Schwefel ungelöst zurückbleiben. Der letztere wird alsdann in einem Tiegel von Porzellan oder selbst in einem Uhrglase abgeraucht. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen so lange röstet, bis aller Schwefel weggebrannt ist, die Masse darauf fein pulvert und das leichte Eisenoxydpulver mit Wasser abschlämmt; das Gold bleibt zurück und kann von den letzten Antheilen von beigemengtem Eisenoxyd durch Chlorwasserstoffsäure befreit werden. Nach Boussingault kann man auf diese Weise schon mit 50 Gran eine Probe machen, indem man das Pulver vom gerösteten Schwefelkies in einer etwas weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre mit Wasser schlämmt.

Um aus gewöhnlichem verarbeiteten Golde reines Gold darzustellen, löst man es in Königswasser auf, und vermischt die klare Flüssigkeit mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul; diese schlägt das Gold metallisch nieder, dadurch, dass sich das Oxydulsalz in Oxydsalz umwandelt. Die Goldauflösung darf hierbei nur so wenig als möglich überschüssige Salpetersäure enthalten, dagegen aber muss sie einen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure enthalten. Am besten ist es, vor der Fällung die Goldauflösung im Wasserbade so lange abzudampfen, als noch saure Dämpfe entweichen, und alsdann die Masse in Wasser aufzulösen und mit Chlorwasserstoffsäure zu vermischen. Aus einer concentrirten Auflösung wird das Gold in Gestalt eines braunen oder gelbbraunen Pulvers niedergeschlagen, welches durchaus nicht metallisch glänzend ist und erst durch Reiben Metallglanz annimmt. Ist die Goldauflösung sehr verdünnt, so erscheint sie nach Zumischung

der Eisenauflösung im ersten Augenblicke beim Durchsehen schön hellblau, und bei auffallendem Licht unklar rothgelb. Nach kurzer Zeit setzt sich das Gold als ein bräunliches Pulver ab. Das Eisenoxydulsalz schlägt dabei das Gold vollständig nieder, und selbst wenn die Auflösung nicht mehr als $1/_{64000}$ ihres Gewichts Gold enthält, wird nach einigen Stunden der Niederschlag sichtbar. Nachdem man von dem niederschlagenen Gold die Flüssigkeit abgegossen hat, digerirt man es mit etwas Chlorwasserstoffsäure, wäscht es dann aus und schmilzt es mit etwas Borax und Salpeter im Tiegel zu einer Masse zusammen.

Die Farbe und die äufseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muss daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Grenze. Das dünnste Blattgold hat nur die Dicke von $1/_{20000}$ Linie, und ist, gegen das Licht gehalten, mit grüner Farbe durchscheinend. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fufs langen Drahte ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die gewöhnlich $1/_{2000}$ Linie Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $1/_{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Draht ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $1/_{86}$ vom Volumen des Drahts ausmacht. Reaumur überzog 360 Theile Silber mit 1 Thl. Gold, und zog das Ganze zu einem Draht aus, wovon 3 Ellen auf einen Gran gingen. Darauf wurde der Draht zur Breite von $1/_{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $1/_4$ verlängert wurde. Das Vergröfserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Silber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier einen 12 Millionentheil eines Zolles aus. Mit diesem äufsersten Grad von Dehnbarkeit verbindet das Gold viele Cohäsionskraft, und nach von Sickingen's Versuchen trug ein 2 Fuss langer Golddraht, von einem Durchmesser von $3/_{10}$ Linie, beinahe $16\frac{1}{2}$ Pfund, ehe er zerriss. Das Gold schmilzt

schwerer als Silber und Kupfer, und erfordert zum Schmelzen + 1144° nach Daniell's Register-Pyrometer, unmittelbar abgelesen von der Ausdehnung des Platins, was corrigirt nach dem Ausdehnungs-Coëfficienten des Platins, so wie er von Dulong und Petit angegeben ist, auf Luftthermometergrade + 1097° ausmacht. Beim Schmelzen leuchtet es mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder in Gelb übergeht. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange im Fluss gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Lässt man eine gröfsere Masse geschmolzenen Goldes langsam erkalten, so schiefst das zuerst erstarrende in kurzen 4seitigen Pyramiden an, welche die Hälften von regulären Octaëdern sind; und überhaupt hat das Gold eine so grofse Neigung zu krystallisiren, dass man es in der Natur häufig in vielen der zum regulären Krystallisationssystem gehörenden Formen angeschossen findet. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewandt werden können. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,0324, nach Dulong und Petit 0,0298. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzen mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbere Farbe. Wird Gold auf nassem Wege niedergeschlagen, so bekommt es nach der verschiedenen Fällungsmethode ein ungleiches Ansehen. Wird Goldchlorid in der Kälte mit Eisenchlorür vermischt, so schlägt sich das Gold daraus äufserst fein zertheilt und mit dunkelbrauner Farbe nieder. Durch Entladung einer elektrischen Säule kann es in zusammenhängenden, völlig metallischen Häuten niedergeschlagen werden und Vergoldung hervorbringen. Aus einer Lösung von Goldchlorid in Aether setzt es sich in mikroskopischen Krystallen ab. Wird Goldchlorid genau mit Kalihydrat gefällt, und der Niederschlag, welcher aus Goldoxyd verbunden mit Goldchlorid besteht, noch feucht mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol digerirt, so reducirt sich das

Gold zu so feinen und glänzenden Schuppen, dass sie in der Flüssigkeit aufgeschlämmt herumfahren; sammelt man dieses Gold auf einem Filtrum, wäscht es aus und vermischt es, ehe es getrocknet wird, mit ein wenig Gummi, so kann es als Malerfarbe angewandt werden, in Fällen, wo eine Belegung mit Gold erforderlich ist. Durch Oxalsäure aus der Lösung des Goldchlorids reducirt, bildet es bald eine glänzende Metallhaut, die das Glas als Spiegel überzieht, bald kleine glänzende Flitter, die bei starker Vergröfserung als Segmente von Octaëdern, nämlich als 3- und 6seitige Tafeln erscheinen.

Das Atom des Goldes wiegt 1243,013 und wird mit Au bezeichnet; das Doppelatom, Au, wiegt 2486,026, und als solches geht das Gold vorzugsweise Verbindungen ein.

Oxydationsstufen des Goldes. Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat angegeben, Gold verbrenne durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas ausgesetzt würde; dies ist jedoch gröfstentheils blofs eine optische Täuschung, welche daraus entstanden ist, dass das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarben aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, dass man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn goldene Drähte von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Indessen ist es nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe habe, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bis jetzt kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

1 *Goldoxydul.* Man erhält es, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergiefst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches das Oxydul ist. Dasselbe wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an, sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt.

Das Goldoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Gold	96,13 . .	2
Sauerstoff . .	3,87 .	1

Atomgewicht 2586,026 = AuO oder $\dot{A}u$. Es sind davon keine Verbindungen mit Säuren bekannt. Durch Salzsäure wird es augenblicklich in Goldchlorid und in metallisches Gold zersetzt, ganz wie ein Suboxyd.

2. *Goldoxyd.* Es kann mit gleichem, wenn nicht gröfserem Rechte *Goldsäure* genannt werden, weil es ein bestimmtes Vereinigungsstreben zu Basen hat, während es dagegen nur mit sehr wenigen Säuren vereinigt werden kann. Es kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, gebrannte Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuss zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden, in der Flüssigkeit. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhält, worauf die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den gröfsten Theil des letzteren unaufgelöst zurücklässt. Wenn man sich einer verdünnten Salpetersäure bedient, so erhält man ein helles, röthlich-gelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muss man weniger

hinzusetzen, als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Man erhalt dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man früherhin für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, woraus aber das Chlorgold mit kochendheifsem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkle, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muss. Das Hydrat des Goldoxyds muss ohne Beihülfe äufserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei + 100° getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, im letzteren lässt es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunklen Orte, so überzieht es sich allmälig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlichte oder nur im gewöhnlichen Tageslichte stehen lässt. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und lässt metallisches Gold zurück. Das Goldoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Gold	89,23 . .	2
Sauerstoff . . .	10,77 . .	3

Atomgewicht: 2786,026 = Au^2O^3 oder $\dddot{Au}$.

Ueber die chemische Natur des Goldoxyds ist man lange in Ungewissheit gewesen; einer interessanten Arbeit von J. Pelletier, d. j., verdankt man die genauere Kenntniss desselben. Er zeigte, dass das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und dass die Chlorwasserstoffsäure die einzige Säure ist, wovon es aufgelöst werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt, der Verbindung einer Base mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren in diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. In Selensäure jedoch löst sich das Gold, nach Mitscherlich, auf, indem sich selenigsaures Goldoxyd bildet. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen,

beinahe farblosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, aufser der Chlorwasserstoffsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, dass die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuss von Alkali einer Auflösung von Goldchlorid zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern dass die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste und eine farblose Verbindung gab, die während der Abdampfung Goldoxyd absetzte, die von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich Goldchlorid bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, dass, wenn eine Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und Goldchlorid nebst goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so dass sie farblos wird, und alsdann Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryterde übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure goldsaure Baryterde ist, und die farblose Flüssigkeit enthält neben Chlorbarium zugleich goldsaure Baryterde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen weifs man jedoch bis jetzt wenig mehr, als dass sie existiren.

Der grofse Abstand zwischen dem Sauerstoffgehalte des Goldoxyduls und des Goldoxyds veranlasst die Vermuthung, dass zwischen beiden eine Zwischenstufe existire, deren Darstellung jedoch bis jetzt nicht geglückt ist, wenigstens nicht in isolirter Gestalt. Bekommt man ein wenig von einer Goldlösung auf die Haut, oder auf einen Nagel, so nimmt der Fleck in kurzer Zeit eine mehr oder weniger schöne Purpurfarbe an, die weder durch Wasser noch durch Säuren oder Alkalien weggewaschen werden kann, und welcher nur in dem Mafse

verschwindet, als die dadurch gefärbte Oberhaut abgenutzt wird und abfällt, und die Nägel auswachsen und weggeschnitten werden. Aber die Form, in welcher sich hier das Gold befindet, ist unbekannt. Es liegt hier so nahe, einen Oxydationsgrad zwischen dem Oxyde und dem Oxydule vom Golde zu vermuthen, und diese Vermuthung wird noch dadurch unterstützt, dass Papier oder Seide, wenn man sie mit ein wenig Goldchlorid, auch in sehr verdünntem Zustande, befeuchtet, nach einigen Stunden wieder auswäscht und trocknet, dieselbe purpurrothe Farbe bekommen, die durch Reiben mit einem Polirstahle keinen Metallglanz annimmt. Werden aber die so gefärbten Gegenstände in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas eingeführt, oder in Wasserstoffgas dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, so tritt das Gold mit seiner gewöhnlichen Farbe und seinem Glanze hervor. Offenbar ist das Gold dabei reducirt worden, aber ob es dabei Sauerstoff oder Chlor verliert, wird durch den Versuch nicht aufgeklärt.

Vermischt man eine neutrale und verdünnte Auflösung von Goldchlorid mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht ein purpurfarbiger oder violetter Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür besteht, gefärbt durch eine Goldverbindung, wahrscheinlich ein weniger chlorhaltiges Chlorgold. Dieser Niederschlag giebt, wenn man ihn mit zu Pulver geriebenem weifsen Glas mengt und damit schmilzt, ein rothes Glas, welches vollkommen durchsichtig ist. Das Quecksilberchlorür verflüchtigt sich dabei. Man kann schwerlich annehmen, dass die Farbe des Glases von aufgelöstem metallischen Golde oder von einer Chlorverbindung desselben herrühre, wogegen es wahrscheinlich ist, dass ein rothes Goldoxyd die Ursache der Farbe des Glases ist. Allerdings werden die Oxyde des Goldes in einer niedrigeren Hitze reducirt, als welche das Glas zum Schmelzen erfordert, was also das Gegentheil davon beweisen würde. Aber dasselbe ist der Fall mit dem Oxyd des Silbers, und dennoch bekommt man durch Schmelzen von Glas mit Blattsilber oder selbst mit einem Stück Silber ein gelbes durch Silberoxyd gefärbtes Glas, gebildet auf Kosten der Luft in Folge des Einflusses der geschmolzenen Glasmasse. Es ist also nicht unmöglich, dass dasselbe auch mit dem Golde stattfindet.

Goldpurpur, Purpura Cassii, ist offenbar eine hierher gehörige Verbindung, welche 1683 von Cassius in Leyden entdeckt, und später nach ihm benannt wurde. Sie ist eine braune Verbindung, welche Gold, Zinn und Sauerstoff enthält, und welche der Gegenstand der Untersuchungen schon vieler Chemiker gewesen ist, ohne dass wir dennoch recht wissen, wie sie zusammengesetzt zu betrachten ist. Die älteren Vorschriften zu seiner Bereitung lieferten ihn von veränderlichem Ansehen und von verschiedener Zusammensetzung Er wird aus einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid bereitet, indem man dieselbe mit einer Auflösung von Chlorzinn niederschlägt, von dessen richtiger Zusammensetzung der Erfolg der Operation abhängt. Wendet man Zinnchlorür an, so erhält man einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen unter dem Polirstahle ein blassgelbes, metallisch glänzendes Ansehen erhält und welcher aus Gold und Zinn in metallischer Form besteht. Dagegen wird Goldchlorid gar nicht durch Zinnchlorid niedergeschlagen. Es ist also deutlich, dass sie eine Verbindung zwischen beiden erforderlich macht. Diese Verbindung war unbekannt, bis Fuchs bei seinen Untersuchungen über den Goldpurpur derselben nachforschte und sie auch entdeckte, wodurch die Bereitung des Goldpurpurs jetzt keine Schwierigkeit mehr hat. Diese Verbindung von Zinn mit Chlor, das Zinnsesquichlorür, liegt zwischen dem Chlorür und dem Chlorid, wie wenn sie aus 1 At. von jedem bestände. Ich komme beim Zinn und vorzüglich bei den Salzen des Zinns darauf zurück.

Um Goldpurpur so schön, als er erhalten werden kann, darzustellen, ist es zunächst erforderlich, dass man eine Lösung von Goldchlorid hat, welche keine Salpetersäure enthält, wozu es nöthig ist, die Lösung von Gold in Königswasser mit einem hinzugefügten Ueberschuss an Salzsäure im Wasserbade abzudunsten, bis alle Salpetersäure durch die Salzsäure zerstört worden ist, worauf man sie in Wasser wieder auflöst und mit vielem Wasser verdünnt. Sie ist gehörig verdünnt, wenn ein in die Lösung von Zinnsesquichlorür eingetauchter Glasstab beim Eintauchen in die Goldlösung einen Niederschlag giebt, der sich beim Umrühren in der Flüssigkeit vollkommen wieder auflöst und dem Liquidum eine rosenrothe oder purpurrothe Farbe ertheilt. Verschwindet dagegen der Nieder-

schlag nicht, so muss noch mehr Wasser hinzugesetzt werden. Durch diese starke Verdünnung wird die Bildung des reducirten, metallischen, dunkelbraunen Zinngoldes verhindert, welches sich sonst dem Purpur einmengen würde. Man setzt dann die Lösung des Sesquichlorürs in kleinen Antheilen nach einander und unter fortwährendem Umrühren hinzu, so lange noch Goldchlorid vorhanden ist, vermeidet aber, dass das Zinnsalz im Ueberschuss hinzukomme. Die gemengte Flüssigkeit ist dunkelbraun und im Durchsehen klar und tief purpurroth. Man lässt sie dann 24 Stunden lang ruhig stehen, während dessen sich der Purpur daraus niederschlägt. Die Flüssigkeit ist dann farblos oder sie hat einen schwachen Stich in's Rosenrothe, was von noch nicht ausgefälltem Purpur herrührt, der aber beim Filtriren auf dem Papier zurückbleibt. Sie darf nicht eher filtrirt werden, als bis sich der Purpur von selbst niedergeschlagen hat, weil er sonst die Poren des Filtrirpapiers verstopft, so dass die Flüssigkeit äufserst langsam hindurch geht. Er wird gut ausgewaschen.

In feuchtem Zustande ist er dunkelbraun, beim Trocknen wird er etwas heller. Zu Pulver gerieben ist er zugleich bläulich. Beim Glühen giebt er Wasser ab, aber kein beständiges Gas, und nach dem Erkalten hat er seine Farbe behalten. Digerirt man ihn dann mit Königswasser, so löst dieses Gold daraus auf, mit Zurücklassung von weifsem Zinnoxyd. Behandelt man ihn dagegen in wasserhaltigem Zustande mit Salzsäure, so bildet sich eine Lösung von Zinnchlorid, während metallisches Gold zurückbleibt. Durch Schmelzen im glühenden Fluss mit zweifach-schwefelsaurem Kali verändert er sich höchst unbedeutend. Er verändert sich auch nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, aus dem dabei keine Kohlensäure ausgetrieben wird.

Wird er noch feucht mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst er sich darin zu einer klaren, schön purpurrothen Flüssigkeit auf; nachdem er trocken geworden ist, löst er sich nicht mehr darin auf. Setzt man zu der Lösung in Ammoniak so viel Goldpurpur, als sich darin auflösen kann, so ist sie im Durchsehen zwar klar, aber im zurückgeworfenen Lichte zeigt sie sich etwas trübe. Mit Ueberschuss an Ammoniak findet dies nicht statt. Wird eine solche klare Auflösung eine Zeitlang dem Einfluss des directen Sonnenlichts ausge-

setzt, so verändert sie, nach **Fuchs**, ihre Farbe, sie wird blau und zuletzt farblos, indem sich metallisches Gold abscheidet. Sie enthält dann Zinnoxyd (Zinnsäure) in kaustischem Ammoniak aufgelöst. Lässt man eine Lösung lange Zeit stehen, ohne dass sie vom Licht getroffen wird, so fängt sie an, in der Oberfläche farblos zu werden, wass sich immer tiefer in das Liquidum hinein erstreckt, während der Purpur in Gestalt einer gelatinösen Masse zu Boden sinkt. Gewöhnlich hat sich dabei zugleich ein wenig metallisches Gold auf dem Boden angesetzt. Zu dieser Abscheidung sind aber mehrere Wochen erforderlich. Beim neuen Umschütteln erhält man dem Ansehen nach eine klare, rothe Lösung, aus der sich aber der Purpur bald wieder absetzt. Die Quantität des abgeschiedenen Goldes vermehrt sich mit der Zeit. Wird die Lösung in Ammoniak in einer verschlossenen Flasche bei $+ 60^0$ bis $+ 80^0$ erhalten, so schlägt sich der Purpur rasch daraus nieder, ohne dass er dann wieder darin aufgelöst werden kann. Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme gelatinirt der Purpur bei einer gewissen Concentration, worauf er sich nicht wieder in mehr hinzugefügtem kaustischen Ammoniak auflösen lässt. Nach der Verdunstung des Ammoniaks bleibt er im Uebrigen unverändert zurück. Der noch feuchte Purpur ist in den feuerbeständigen kaustischen Alkalien unauflöslich, aber er löst sich in schmelzendem Glas auf, und färbt dasselbe, je nach der hinzugesetzten Quantität, rosenroth bis tief rubinroth.

Wenn bei der Ausfällung des Goldpurpurs das Zinnchlorür in dem Zinnsalz überschüssig, oder wenn das Goldchlorid zu wenig verdünnt worden war, so ist seine Farbe viel dunkler und nach dem Trocknen schwarz. Auch dieser Purpur löst sich in noch feuchtem Zustande in kaustischem Ammoniak auf, aber die Lösung besitzt eine völlig braune Farbe. Beim Glühen giebt er Wasser ab und wird ziegelfarbig. Er hat sich dadurch in ein Gemenge von metallischem Gold und Zinnsäure verwandelt. Mengt man Pulver von schwefelsaurem Kali sehr genau mit Goldoxyd und glüht, so geht Sauerstoffgas weg, während eine ähnliche ziegelfarbige Masse zurückbleibt, aus welcher Wasser das Kalisalz auszieht, mit Zurücklassung von fein zertheiltem, metallischem Golde.

Die Zusammensetzung des Goldpurpurs ist Gegenstand mehrerer analytischer Untersuchungen gewesen, welche zu keinem

entscheidenden Resultat geführt haben. Die Bereitungsmethode ist von der Art, dass man entweder den Purpur leicht mit Zinnoxyd gemengt erhält, wodurch der Goldgehalt dann um so viel geringer ausfällt, oder dass man die braune Zinngold-Verbindung bekommt, wodurch er um so viel gröfser wird. Daher ist es noch unbekannt, in welchem Verhältnisse Zinn und Gold darin enthalten sein müssen. Bei den Analysen des von Wasser befreiten Purpurs hat man 16 bis 40 Procent Gold darin gefunden. Oberkampf fand in einem blassen Purpur 18 Procent, und in einem mit Sorgfalt bereiteten tiefer gefärbten Purpur 39,82 Procent Gold. In welchem Verhältnisse auch Zinn und Gold darin enthalten sind, so ist es doch immer so beschaffen, dass es metallisches Gold und die höchste Oxydationsstufe von Zinn repräsentirt. In Bezug auf diesen Umstand haben mehrere Chemiker zu beweisen gesucht, dass der Purpur nichts Anderes sei, als eine Art von Verbindung des metallischen Goldes mit wasserhaltigem Zinnoxyd.

Mercadieu und Gay-Lussac haben dies durch directe Versuche zu beweisen gesucht. Sie schmolzen Gold und Zinn mit einem anderen Metall zusammen, das erstere mit Zink und das letztere mit Silber, zogen dann die zugesetzten Metalle durch Salpetersäure aus, und erhielten einen in der Säure unlöslichen dunkelbraunen Rückstand, den sie als identisch mit Goldpurpur betrachteten, von dem er sich jedoch bestimmt dadurch unterschied, dass er in kaustischem Ammoniak unlöslich war. Eine besondere Analyse dieses Rückstandes ist nicht gemacht worden, und er kann dasselbe braune Zinngold gewesen sein, welches niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Goldchlorid in eine Lösung von Zinnchlorür tropft, und dessen Zusammensetzung so fest ist, dass es durch Schmelzen mit Salpeter nicht zersetzt wird. Gay-Lussac hat erklärt, dass er eine Art von innigem Gemenge sei, was er *Adhérence intime sans diffusion* nennt. Dieser mechanischen Vereinigung widerspricht der Umstand, dass man feuchten Goldpurpur beliebig lange Zeit mit Quecksilber zusammenreiben kann, ohne dass das Quecksilber eine Spur Gold auszieht, was doch geschehen müsste, wenn hier das Gold metallisch und nur als eine innige mechanische Einmengung vorhanden wäre. Dagegen spricht auch die Löslichkeit in kaustischem Ammoniak und die Ausfällung von metallischem Golde aus dieser Lösung

durch den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts, Umstände die eine chemische Verbindung ausweisen, und zwar von der Art, dass sie durch Sonnenlicht zersetzt werden kann. Sind darin keine andere Bestandtheile enthalten, als Wasser, Zinn, Gold und Sauerstoff, so muss der Sauerstoff zwischen dem Zinn und Gold in der Art getheilt sein, dass wenn das Gold reducirt wird, Zinnoxyd entsteht. Dies findet statt, wenn 1 At. Gold mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist = $\dot{Au}$, und wenn sich 1 Atom davon mit 1 Atom Zinnsesquioxydul = $\dddot{\bar{S}}n$ vereinigt hat, so dass die Verbindung durch $\dot{Au}\dddot{\bar{S}}n$ ausgedrückt werden kann. Behandelt man diese Verbindung mit Salzsäure, so wird dadurch das Goldoxyd reducirt, unter Bildung von 2 Atomen Zinnchlorid. Beim Glühen wird das Gold durch das Sesquioxydul reducirt, welches sich dadurch in 2 Atome $\ddot{S}n$ verwandelt, während sich freies und, wie oben angeführt wurde, in Königswasser lösliches Gold abscheidet. Ein so zusammengesetzter Goldpurpur enthält 39,923 Proc. Gold, was nahe mit dem Resultat übereinstimmt, welches Oberkampf bei seiner Analyse eines dunkleren Purpurs fand. Die helleren Arten sind dann Gemenge von diesem Purpur mit wasserhaltigem Zinnoxyd, dessen Quantität nach der ungleichen Menge von freier Salzsäure variirt, die in der Flüssigkeit enthalten ist, woraus man den Purpur niederschlägt. Also ohne sagen zu können, dass diese Ansicht völlig bewiesen sei, so liegt doch vorläufig die gröfsere Wahrscheinlichkeit auf dieser Seite.

Der Goldpurpur wird im Grofsen bereitet und kommt im Handel vor zur Bereitung von rothem Glas und als rothe Farbe zum Malen auf Porzellan und Email.

Knallgold, Aurum fulminans, ist eine Verbindung, worin Goldoxyd und Ammoniak enthalten sind. Es hat seinen Namen wegen der Eigenschaft, sich beim Erhitzen mit Knall zu zersetzen. Das Knallgold ist von zweierlei Art; die eine davon enthält Goldchlorid und knallt weniger heftig, die andere enthält kein Chlor und explodirt heftiger.

a) Chlorhaltiges Knallgold wird erhalten, wenn man eine Lösung von Goldchlorid mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss vermischt und damit digerirt. Dadurch entsteht ein gelber Niederschlag, den man so lange mit warmem Wasser auswäscht, als das Durchgehende noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, und dann im Wasserbade trocknet. Es

ist ein dunkelgelber erdiger Körper, der beim Erhitzen bis zu ungefähr + 200° mit Knall explodirt. Vermischt man ihn mit seiner 10- bis 12fachen Gewichtsmenge schwefelsauren Kali's oder eines anderen indifferenten Körpers, so zersetzt er sich beim langsamen Erhitzen ohne Knall, und giebt dabei Wasser, welches durch Salzsäure sauer ist, ein wenig Salmiak und metallisches Gold. Dumas fand in einer solchen Verbindung 73 Procent Gold, 4,5 Proc. Chlor und 22,5 Proc. Ammoniak, Sauerstoff und Wasser. Diese Zahlen weisen keine bestimmte Verbindungsproportion aus, die aber doch sicher ihrer Ausfällung zu Grunde liegt; aber der Gehalt an Goldchlorid verändert sich nach einer verschiedenen Quantität von angewandtem Ammoniak und vielleicht auch während des Waschens.

b) *Knallgold ohne Chlorgehalt* wird gebildet, wenn man das vorhergehende mit einem Gemenge von Kalihydrat und Ammoniak digerirt, wodurch der Chlorgehalt ausgezogen, und eine Verbindung erhalten wird, die bei der Bereitung und Handhabung eine gewisse Vorsicht erfordert. Durch die Einwirkung des Kali's verändert sich die Farbe, welche von Gelb in dunkel Gelbbraun übergeht. Beim Auswaschen und Trocknen wird es noch dunkler gefärbt, und bekommt einen Stich in Purpur. Ist es gut ausgewaschen, so detonirt es ungefähr bei + 100° mit einem äufsert heftigen Knall und so momentan, dass wenn es auf einer dünnen Metallplatte liegt, eine Grube oder selbst ein Loch hinein geschlagen wird. Es detonirt durch einen Hammerschlag, durch Berührung mit concentrirter Salzsäure, und zuweilen auch ohne bemerkbare Veranlassung, weshalb man es niemals aufbewahren muss. Es kann, gleichwie das vorhergehende, ohne Knall zerstört werden, wenn man es genau mit seiner 20- bis 30fachen Gewichtsmenge schwefelsauren Kali's gemengt hat. Es giebt Gold, Stickgas, Ammoniak und ein wenig Wasser. Es löst sich nicht in verdünnter Salzsäure auf; setzt man aber Zink oder Eisen in das Gemenge von Knallgold und verdünnter Salzsäure, so wird Gold reducirt. Es wird auch unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem sich Schwefelgold bildet. Auf trockenem Wege wird es sehr schwer zersetzt, wenn man es mit seiner mehrfachen Gewichtsmenge Schwefelblumen mengt, den Schwefel anzündet und abbrennen lässt, worauf zuletzt das Gold übrig bleibt.

Bei den Analysen hat es nicht immer übereinstimmende Resultate gegeben. Dumas' Versuche geben 76,1 Proc. Gold, 9 Proc. Stickgas und 14,9 Proc. Wasser, was sich nach seiner Ansicht dem Verhältnisse nähert, dass es die Bestandtheile von 1 Atom Goldoxyd, 2 Aequivalenten Ammoniak und 1 Atom Wasser enthält = $\dddot{A}u + 2\ NH^3 + \dot{H}$. Dumas betrachtet inzwischen diese Bestandtheile auf andere Weise zusammengepaart, und vermuthet, dass das Knallgold 1 Atom Stickstoffgold enthalte, verbunden mit 1 Atom Ammoniak und 3 Atomen Wasser, nach der Formel $AuN + NH^3 + 3\ \dot{H}$. Natürlicher Weise kann kein Beweis geführt werden, der mehr für die eine als für die andere Zusammensetzungsart spricht. Dumas gründet seine Vermuthung auf die bei anderen Stickstoffverbindungen analoge augenblickliche und gewaltsame Explosion. Sehr wahrscheinlich ist es Stickstoffgold, welches explodirt, aber das zuerst beschriebene Präparat enthält wahrscheinlich kein Stickstoffgold, sondern es ist, wie Dumas' Analyse andeutet, eine Verbindung von Goldoxyd und Ammoniak. Aber aus Metalloxyden und Ammoniak bildet sich in einer gewissen Temperatur Stickstoffmetall, welches in einer etwas höheren Temperatur explodirt. Dies ist vermuthlich der Vorgang bei der Explosion des Knallgoldes. Aber wahrscheinlich liegt die Temperatur für die Bildung des Stickstoffgoldes derjenigen, wo es explodirt, so nahe, dass sie gleichzeitig eintreffen können, z. B. bei einem Schlag mit einem Hammer. Vielleicht könnte das Knallgold auch eine chemische Verbindung von Stickstoffgold mit Goldoxydammoniak sein. Wir können noch nicht annehmen, von der Natur des Knallgoldes eine rationelle Kenntniss zu haben.

Schwefelgold. Das Gold verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel. 1. *Goldsulfuret.* Man erhält es, wenn in eine kochende Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Es bilden sich hierbei Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Schwefelgold, welches sich mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe niederschlägt. In Masse ist es nach dem Trocknen schwarz, giebt aber ein dunkelbraunes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Schwefel und hinterlässt Gold. Es ist nicht untersucht, ob es eine Schwefelbase ist.

Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Gold	92,51 . . .	2
Schwefel . .	7,49 . . .	1

Atomgewicht: 2687,19 = Au^2S oder $\acute{A}u$.

2. *Goldsulfid.* Es bildet sich, wenn eine verdünnte Auflösung von Goldchlorid in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Es entsteht auch auf trockenem Wege durch Schmelzen von Fünffach-Schwefelkalium mit überschüssigem Gold; das gebildete Kalium-Sulfaurat wird in Wasser gelöst und das Goldsulfid daraus durch eine Säure gefällt. Es scheidet sich als eine flockige, dunkelgelbe Masse ab, die nach dem Trocknen dunkler wird und bei gelinder Erhitzung den Schwefel verliert. Diese Verbindung verhält sich zu anderen Sulfiden wie eine Schwefelbase, und bildet damit eigene Schwefelsalze, in welcher Hinsicht ihr der Name Goldsesquisulfuret zukommt, zu den basischen Sulfureten aber verhält sie sich wie ein Sulfid. Sie ist deshalb in den alkalischen Sulfureten löslich, und treibt im Kochen aus den Sulfhydraten das Wasserstoffsulfid aus. Das Goldsulfid löst sich ferner im kochenden kaustischen Kali auf, unter Zurücklassung einer gewissen Menge reducirten Goldes; denn um sich in Schwefelkalium zu verwandeln, tritt das Kali seinen Sauerstoff nicht an das Gold, sondern an Schwefel ab, das Kalium aber verbindet sich mit einer gewissen Menge Schwefel, den es ebenfalls vom Golde aufnimmt, so dass man das mit diesen beiden Antheilen Schwefel verbunden gewesene Gold reducirt erhält.

Das Goldsulfid besteht, nach der Analyse von Oberkampf, aus:

	Procente.	Atome.
Gold	80,47 . . .	2
Schwefel . . .	19,53 . . .	3

Atomgewicht: 3089,521 = Au^2S^3 oder $\acute{\acute{\acute{A}}}u$.

Phosphorgold. Das Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weifse Farbe. Es wird durch Glühen in offenen Gefäfsen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst me-

tallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzukommt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, gleichförmigen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt, und metallisches Gold zurücklässt. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während der Phosphor zu Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem *Kohlenstoff* verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, dass Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhielt, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von deren Zubereitung man dort ein Geheimniss macht. Diese gelbe Farbe war jedoch nur oberflächlich.

Goldlegirungen. Die Verbindungen des Goldes mit den Radicalen der Alkalien und Erden sind noch nicht untersucht.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und das Gold fliefst als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $1/_{241}$ Arsenik enthält. $1/_{900}$ Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert*).

Mit *Tellur* verbunden findet sich das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen (Vergl. Seite 228). Die Verbindung heist *Goldtellurid;* es verbindet sich als elektronegativer Körper mit den basischen Tellurmetallen (Tellureten) und bildet damit die Telluraurate. In seiner Zusammensetzung ist es dem Goldoxyd proportional; es entsteht durch Fällung von Goldchlorid mit Tellurwasserstoffgas oder Tellurkalium. In dem

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, dass ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewandt werden, von dieser Ordnung abweichen müsste, weil der Leser natürlicher Weise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewandten am ersten aufsucht.

sogenannten Schrifterz ist das Gold mit der doppelten Menge Tellur verbunden zu einem Uebergoldtellurid, vereinigt mit Tellursilber, welches letztere darin die Rolle der Base spielt.

Mit *Antimon* schmilzt das Gold leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurücklässt.

Gold mit $\frac{1}{14}$ *Platin* hat eine blassgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer gröfseren Menge Platin verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird strengflüssig.

Das Gold lässt sich mit *Iridium, Rhodium* und *Osmium* zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält, wenn seine Menge überwiegend ist. Gleiche Theile Gold und *Palladium* geben ein beinahe weifses Gemisch. Auch wenig Palladium macht die Farbe des Goldes heller.

Silber und Gold geben eine wie Gold geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe, als das Gold. 4 Thle. Gold mit 1 Thl. Silber machte das Elektrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, dass sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt unter diesem Namen als Mineral vor. Selten findet sich das Gold silberfrei in der Natur, und bisweilen macht das Silber mehr als $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Verbindung aus, entsprechend 1 Atom Silber mit 1 Doppelatom Gold. Allein zwischen diesem und dem sehr geringen Silbergehalt, mit dem sich das Gold von gewissen Orten verbunden findet, liegen eine Menge unbestimmter Zwischenstufen, aus denen hervorzugehen scheint, dass sich beide Metalle in unbestimmten Proportionen miteinander verbunden haben. Zwar hat Boussingault vermuthet und durch mehrere Analysen zu bekräftigen gesucht, dass diese Verbindungen nur nach gewissen Atomverhältnissen zusammengesetzt seien; aber Gustav Rose hat gezeigt, dass selbst in den regelmäfsigsten Krystallen von gediegenem Golde das Silber in Proportionen enthalten ist, die keinem einfachen Atomverhältnisse entsprechen, wie denn dies auch nicht durch die Krystallform bedingt ist, da sowohl Silber als Gold eine und dieselbe Krystallform haben. Der gewöhnlichere Silbergehalt des aus goldführendem

Sande ausgewaschenen Goldes beträgt ungefähr 8 bis 10 Procent, ohne jedoch in verschiedenen Körnern von einer und derselben Stelle gleich zu sein.

Nach Boussingault's Bemerkung haben diese natürlichen Verbindungen ein geringeres specifisches Gewicht, als das Mittel aus den Gewichten der beiden Metalle. Auch Rose fand dies so, wiewohl bei seinen Wägungen die Abweichung von den Mittelgewichten geringer war. Der Erstere wog ein gediegenes Gold von Rio Sucio, welches 12,06 Procent Silber enthielt, und fand sein spec. Gewicht 14,69. Rose fand es bei Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 Proc. Silber enthielt, 17,402. Das Mittelgewicht wäre 18,223. Ein anderes silberhaltiges Gold, mit 13,19 Proc. Silber, hatte 16,869 spec. Gewicht, was noch mehr vom Mittelgewicht abweicht.

Quecksilber verbindet sich mit dem Gold leicht zu einem weifsen Amalgam, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dendritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschiefst. Das gesättigte Amalgam ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt und lässt das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgams bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Dies geschieht auf die Art, dass man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, dass man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber bestreicht, so dass das Metall überall gleich damit überzogen ist, das Goldamalgam darauf legt, und das Quecksilber alsdann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt nun als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und Grünspan, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet (welche Mischung Glühwachs genannt wird). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Thl. Weinstein und 3 Thln. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polirstahl oder Blutstein polirt, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer

und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solchen Sachen, die nicht gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt Lappen in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man polirt sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinwand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur. Aber diese Vergoldungsmethoden fangen allgemein an verdrängt zu werden durch die Vergoldung auf nassem Wege, mittelst Lösungen von Cyangoldkalium oder Natriumsulfaurat, aus denen das Gold auf Metallstücke niedergeschlagen wird, die als elektronegative Leiter den elektrischen Strom von einer hydroëlektrischen Säule durch die Flüssigkeit führen.

Das Gold verbindet sich mit reinem *Kupfer* zu einer geschmeidigen Legirung. Das zu gewöhnlichen Schmucksachen verarbeitete Gold, welches 23,6 Procent Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmutzig aus, was von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde.

Gold mit $1/_{12}$ *Wismuth* giebt eine spröde, blassgelbe Verbindung Es ist nicht mehr als $1/_{1920}$ Wismuth nöthig, um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe bei einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon.

Zinn hat eine überaus grofse Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, dass beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man eine Auflösung von Goldchlorid in eine ziemlich concentrirte Auflösung von Zinnchlorür eintropft. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weifse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Gold-

purpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weifsen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $^1/_{12}$ Zinn.

Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $^1/_{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $^1/_{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde.

2 Thle. *Messing* zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Thln. Gold.

Nickel und Gold geben eine spröde blassgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem Nickel gemacht ist.

Gold mit $^1/_{14}$ *Kobalt* giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $^1/_{65}$ Kobalt noch ungeschmeidig, aber mit $^1/_{130}$ lässt sich das Gold noch schmieden.

Gold verbindet sich mit dem *Eisen* zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weifse Farbe und lässt sich härten, so dass sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann.

Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blass gelbbraunen, spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefäfsen, als durch Cupellirung zersetzt wird.

Wegen seiner Weichheit wird das Gold in der Regel nicht in reinem Zustande zu Münzen und zu Goldarbeiten angewandt, sondern man versetzt es, um ihm eine gröfsere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit beiden zugleich. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn verarbeitetes Gold $^3/_{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dass es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72^{56}/_{121}$ Ass, oder etwas mehr als $^1/_4$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält

$70^{764}/_{1089}$ Ass Gold. In Schweden darf das Gold nicht von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän, beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen anderen Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controlwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wie ich beim Silber ausführlicher sagen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probiren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probirstein mittelst sogenannter Probirnadeln geprüft. Der Probirstein ist eine schwarze, geschliffene Kieselschieferart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probirstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probirnadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$mal so viel reinem Silber, als das reine Gold beträgt, und mit 3- bis 4mal so viel Blei, als diese Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere nachher auf einer Kapelle in einem Probirofen abgetrieben*). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück, und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr $\frac{1}{4}$ des Gewichts der Mischung ausmachen muss,

*) Von dieser Operation ausführlicher beim Silber.

wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemisch wird in dünne Bleche ausgewalzt, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch von Chlorwasserstoffsäure freie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgemessen, dass das Gold die Form der Rolle behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müsste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft bekommt, von einer Kochsalzauflösung getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Cupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muss man berücksichtigen, dass Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Chlorwasserstoffsäure oder salpetrige Säure enthält; im letzteren Falle wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Grofsen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheidewasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht ersetzt, wenn der Goldgehalt so gering ist, dass er nicht mehr als höchstens einen Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Grofsen zu reinigen.

a. *Cementirung*. Diese geschieht auf die Art, dass ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Thln. Ziegelmehl, 1 Thl. stark gebranntem Vitriol und 1 Thl. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und

Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde verbundenen Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, so wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird nachher polirt. Diese Cementirung thut hier denselben Dienst, wie das Weifssieden des Silbers. Man kann dies bei der Probe leicht daraus erkennen, dass der Strich auf dem Probirstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblöfste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man muss also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probirstein streichen*).

b. *Schmelzung mit Schwefelantimon.* Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tiegel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf die nassgemachte innere Seite des Tiegels gestreut und darauf geschmolzen ist, und legt 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke muss nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man giefst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Theilen Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon werden noch einmal mit 2 Theilen Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei

*) Ein solches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel in der Münze zu Paris vor. Man fand einige in Umlauf gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, dass sie mit Platin verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts Anderes als Gold sehen; als sie aber abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, dass sie aus Platin gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefäfsen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalg unterstützt, bis dass das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch zurückbleibt. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so muss man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) *Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel*, worauf man Kohlenpulver zusetzt, wodurch man bleihaltiges Gold erhält, welches cupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, worauf die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird aufserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewandt. Man hat in den letzteren Zeiten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen syphilitische Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt, noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, dass dabei der Gebrauch des Goldes weniger kostbar, als der des Quecksilbers ausfällt, was in der kleinen Dosis, die man von ersterem giebt, seinen Grund hat.

2. Osmium.

Das Osmium ist 1803 von Smithson Tennant entdeckt worden. Es kommt in den Platinerzen vor. Unter denselben findet man, in gröfserer oder geringerer Anzahl eingemengt, besondere, von den Platinkörnern unterschiedene Metallkörner, von weifser Farbe, grofser Härte, zuweilen rundlich und uneben, nicht selten aber auch von blättrig krystallinischem Gefüge. Sie sind eine Legirung von Osmium mit Iridium. Ausgezeichnet durch ihre Gröfse, ihr grofsblättriges Gefüge und ihren Glanz finden sie sich in dem Uralischen Platinsande.

Auch das Platinerz selbst enthält eine kleine Menge Osmium-Iridium wie eingeschmolzen, welches bei Auflösung des Erzes in sehr feinen, glänzenden Flittern ungelöst zurückbleibt.

Um aus diesen Körnern das Osmium darzustellen, müssen sie zuvörderst sehr fein gepulvert werden; dies ist sehr schwer, denn mit einer grofsen Härte verbinden sie die Zähigkeit eines Metalls. Zuerst zerkleinert man sie mit einem stählernen Hammer auf einer starken Stahlplatte, wobei sie zuweilen in letztere eingeschlagen werden; alsdann zerreibt man sie zum feinsten Pulver, was, im Vergleich zu der Schwierigkeit beim anfänglichen Zerkleinern, ziemlich leicht geht. Bei dieser Pulverisirung aber werden sie mit viel Eisen verunreinigt, welches man durch mehrstündige Digestion des Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure wieder entfernen muss. Nach dem Trocknen vermischt man dasselbe innig mit höchstens dem gleichen Gewichte salpetersaurem Kali, schüttet das Gemenge in eine kleine Porzellanretorte, und fügt an den Hals derselben eine tubulirte, mit einer Gasleitungsröhre versehene Vorlage (S. Fig. 14, Taf. I. B. I.). Die Retorte wird nun erhitzt, anfänglich gelinde, darauf allmälig stärker bis zum Weifsglühen und bis sich kein Gas mehr entwickelt. Das sich entwickelnde Gas wird in kaustisches Ammoniak geleitet. Bei dieser Operation zersetzen die Metalle das salpetersaure Kali, indem sie sich auf Kosten der Salpetersäure oxydiren und alsdann mit dem Kali verbinden. Das entwickelte Stickoxydgas führt einen Antheil eines flüchtigen Oxyds vom Osmium, die Osmiumsäure, mit sich, welches vom Ammoniak absorbirt wird und ihm eine gelbliche Farbe ertheilt. Ein anderer Theil dieses Oxyds setzt sich in Gestalt einer krystallinischen Masse in der Vorlage ab. Bei dieser Operation kann es geschehen, dass die Masse aus der Retorte in die Vorlage übersteigt. Dieser Uebelstand findet statt, wenn man entweder zu viel Salpeter angewandt hat, so dass er beim Schmelzen eine horizontale Oberfläche bildet und in Folge der Gasentwickelung bald in's Schäumen geräth und übersteigt, oder wenn in das Gemenge zufällig andere brennbare Körper gekommen sind, welche eine rasche Verbrennung, und dadurch ein gewaltsames Ueberkochen der Masse verursachen. Es ist aber leicht, diese beiden Ursachen eines Missglückens der Operation zu verhüten.

Nachdem alle Gasentwickelung aufgehört hat, nimmt man

das Gefäfs mit Ammoniak weg und lässt den Apparat erkalten. In die Vorlage schüttet man Ammoniak, um daraus das flüchtige Osmiumoxyd aufzulösen. Die Masse in der Retorte wird in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist dunkelbraun und enthält eine Verbindung von Kali mit den beiden Metalloxyden. Sie darf nicht filtrirt werden, weil sie vom Papier grofsentheils zersetzt wird. Man giefst sie in eine Retorte und fügt einen Ueberschuss von Salpetersäure oder von Chlorwasserstoffsäure hinzu; nachdem man eine Vorlage angelegt hat, destillirt man bei sehr gelinder Wärme den gröfsten Theil der Flüssigkeit über; man erhält eine farblose, sehr stark und unangenehm riechende Flüssigkeit, welche eine Auflösung von Osmiumsäure in Wasser ist. — Auf den Rückstand in der Retorte werden wir beim Iridium zurückkommen.

Um aus dem flüchtigen Osmiumoxyd oder der Osmiumsäure das Osmium darzustellen, kann man verschiedene Methoden befolgen.

1) Man sättigt die Osmiumsäure mit einem Ueberschuss von Ammoniak, und erwärmt diese Flüssigkeit in einem nicht genau schliefsenden Gefäfse mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 40 bis 60°. Ihre anfangs hellgelbe Farbe wird immer dunkler, und zuletzt schwarzbraun, undurchsichtig. Man giefst sie nun aus, dunstet das überschüssige Ammoniak ab, bringt das dunkelbraune Oxyd, welches sich niedergeschlagen hat, auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Osmiumsäure und Ammoniak zersetzen sich hierbei nämlich gegenseitig, es entwickelt sich Stickgas unter gelindem Aufbrausen, und es bildet sich eine Auflösung von Osmiumsesquioxydul in Ammoniak, aus welcher sich beim Abdampfen der gröfste Theil des ersteren niederschlägt. Ein Theil bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure enthält, in welchem Falle die abfiltrirte Flüssigkeit braun oder gelb ist. Um daraus das Oxyd abzuscheiden, versetzt man sie mit kaustischem Kali oder Natron und verdampft sie von Neuem, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Das auf diese Art dargestellte Osmiumsesquioxydul enthält Ammoniak; man löst es in der Wärme in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, versetzt die Auflösung mit ein wenig Salmiak, verdunstet zur Trockne und bringt den Salzrückstand in eine Retorte, worin man ihn langsam bis zum Glühen erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhält, als sich noch Chlorwasser-

stoffsäure entwickelt. Das Ammoniak des Salmiaks zersetzt das Osmiumsesquichlorür, es entwickelt sich Stickgas und Chlorwasserstoffsäure, es sublimirt sich Salmiak, und das Osmium bleibt in Gestalt einer zusammenhängenden, porösen Masse von bläulich grauem Metallglanz zurück.

2) Man löst die Osmiumsäure in Wasser auf, vermischt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und setzt Quecksilber hinzu, womit man die Flüssigkeit in einem wohl verschlossenen Gefäfse bei + 40° digeriren lässt. Das Quecksilber reducirt das Osmium, es bildet sich Quecksilberchlorür und ein pulverförmiges Osmium-Amalgam, wovon sich eine geringe Menge in dem überschüssigen Quecksilber auflöst. Die Flüssigkeit nimmt allmälig eine schwach bräunliche Farbe an, welche von der Gegenwart eines Osmiumchlorürs herrührt, welches erst nach mehrtägig fortgesetzter Digestion mit Quecksilber vollständig zersetzt wird*). Man trennt das Quecksilber nebst dem gebildeten Niederschlage von der Flüssigkeit, und wäscht das Gemenge aus; nach dem Trocknen erhitzt man es in einer Retorte, bis alles Quecksilber und Quecksilberchlorür abdestillirt ist; das Osmium bleibt in Gestalt eines schwarzen, durchaus nicht metallisch aussehenden Pulvers zurück.

3) Man vermischt die Lösung der Osmiumsäure, nach Döbereiner, mit Ameisensäure oder ameisensaurem Alkali und erwärmt das Gemenge, wodurch reducirtes Osmium in Gestalt eines fein zertheilten dunkelblauen Pulvers niedergeschlagen wird.

Döbereiner giebt im Uebrigen an, dass Pulver von Osmium-Iridium, wenn man es mit trockenem kohlensauren Natron und Schwefel mengt und das Gemenge erhitzt, anfangs gelinde bis zur Bildung von Hepar und dann mit dieser sehr stark in einem bedeckten Tiegel eine Stunde lang, sich dem gröfsten Theile nach in der schmelzenden Masse auflöst. Wird dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher Säuren Schwefelosmium und Schwefeliridium niederschlagen, die sich dann leicht in Königswasser auflösen. Der von dem Wasser ungelöst zurück-

*) Die beste Art, aus dieser gefärbten Flüssigkeit das Osmium abzuscheiden, ist die, dass man sie mit Ammoniak vermischt, das Gemisch zur Trockne verdunstet, und das Ammoniaksalz, wie eben erwähnt wurde, in einer Retorte erhitzt.

gebliebene Theil von dem Metallpulver soll sich nach Döbereiner mit Leichtigkeit zersetzen lassen, wenn man ihn in einer Retorte mit einem Gemenge von 2 Theilen Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali glüht. — Eine andere Darstellungsweise der Osmiumsäure soll weiter unten bei der Gewinnung des Iridiums angegeben werden.

Das Osmium in einigermafsen dichtem Zustande und von stärkerem Metallglanze zu erhalten, ist ziemlich schwierig. Indessen lassen sich auf folgende Art kleinere Mengen dieses Metalls zu einer ganzen Masse vereinigen. Man erwärmt die flüchtige Osmiumsäure gelinde in einem Strome von Wasserstoffgas, so dass sie sich mit dem Gase verflüchtigt, und leitet das Gasgemenge weiter durch einen bis zum Rothglühen erhitzten Theil der Glasröhre. Es bildet sich Wasser, und das Osmium setzt sich nach und nach als eine zusammenhängende Masse in und an dem glühenden Theile der Röhre ab. Es besitzt eine weifsliche Farbe, ähnlich der des Platins, jedoch von geringerem Glanze, und mit einem Stich in's Blaulichgraue. In dünnen Blättchen ist es ein wenig elastisch-biegsam. Es ist sehr leicht zu pulvern. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 10. Das natürliche Osmium hat jedoch ein viel gröfseres specifisches Gewicht, was man leicht daraus erkennt, dass das natürliche Osmium-Iridium 19,55 bis 21,118 specifisches Gewicht besitzt, und dass die Verbindung, welche das höhere specifische Gewicht hat, am meisten Osmium enthält. Es ist also wahrscheinlich, dass das Osmium im vollkommen dichten (geschmolzenen) Zustande fast dasselbe specifische Gewicht wie Platin habe. Im isolirten Zustande konnte es nicht krystallisirt erhalten werden, und es ist noch nicht versucht, ob Krystalle davon aus seinen Auflösungen auf hydroëlektrischem Wege hervorzubringen sind. Man hat Veranlassung, das Osmium als isomorph mit Platin und Iridium anzusehen, weil die beiden letzteren Metalle unter sich isomorph sind und das Osmium-Iridium wiederum isomorph mit diesen ist, und weil dessen Krystallform sich nicht durch die sehr ungleichen Quantitäten von Osmium, welche es enthalten kann, verändert. Die Form des krystallisirten Osmium-Iridiums gehört dem Hexagonaldodecaëder an. Bei gewöhnlichen Feuersgraden ist es weder schmelzbar, noch flüchtig, so lange es vor dem Zutritt der Luft geschützt ist.

Das Osmium, so wie es durch Reduction mit Quecksilber erhalten wird, ist sehr brennbar. An einem Punkte angezündet, fährt es zu verglimmen fort und verschwindet vollständig unter Verbreitung des heftigen Geruchs der Osmiumsäure. Das auf nassem Wege durch Ameisensäure reducirte Osmium is noch leichter verbrennlich. Es detonirt nach Döbereiner, wenn man es mit chlorsaurem Kali gemengt erhitzt. In dichterem Zustande, so wie es nach starkem Glühen erhalten wird, hört es zu verbrennen auf, sobald man es aus dem Feuer nimmt. Erhitzt man ein wenig Osmium auf dem Rande eines Platinblechs in dem äufseren Saume einer Weingeistflamme, so wird dieselbe oberhalb der Probe leuchtend, wie die von ölbildendem Gas. Diese Erscheinung beruht auf der Reduction der Osmiumsäure in der Flamme, in Folge deren sich zugleich Osmium und Kohle ausscheiden und in der Flamme glühen. Dies bietet ein leichtes Entdeckungsmittel für die Gegenwart des Osmiums in den das Platin begleitenden Metallen dar.

Das nicht stark geglühte Osmium löst sich mit Hülfe von Wärme in Salpetersäure auf, unter Bildung von Osmiumsäure, welche mit dem Wasser der Säure überdestillirt. Auch Königswasser bildet Osmiumsäure. Nach dem Glühen ist das Osmium nicht mehr auf nassem Wege löslich, in welcher Hinsicht es sich wie Kiesel und Titan verhält. In Chlorgas erhitzt, vereinigt es sich damit und bildet eine feste flüchtige Verbindung, die bei geringerem Chlorgehalt grün, und bei gröfserem roth ist. Diese Verbindungen werde ich bei den Osmiumsalzen beschreiben.

Das Gewicht von 1 Atom Osmium, Os, wird zu 1244,487, und das vom Doppelatom, Ꝋs, zu 2488,973 angenommen.

Oxydationsstufen des Osmiums. Das Osmium hat nicht weniger als 5 Oxydationsstufen; 4 davon sind mit Bestimmtheit nachgewiesen; die fünfte, zwischen der dritten und letzten liegende, ist aller Wahrscheinlichkeit nach vorhanden. Von diesen Oxydationsstufen kann nur die höchste, nämlich das flüchtige Oxyd oder die Osmiumsäure, unmittelbar hervorgebracht werden. Die anderen entstehen durch Zersetzung der entsprechenden Chlorüre mittelst eines Alkali's.

1. *Osmiumoxydul.* Man erhält es, indem man kaustisches

Kali in eine Auflösung von Kalium-Osmiumchlorür giefst. (Die Bereitung dieses Doppelsalzes siehe bei den Salzen.) Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, allein nach einigen Stunden hat sich daraus ein dunkelgrünes, fast schwarzes Pulver abgesetzt, welches *Osmiumoxydul-Hydrat* ist. Das überschüssig zugesetzte Kali behält einen Antheil dieses Hydrats in der Auflösung zurück, die dadurch schmutzig grünlich-gelb gefärbt wird. Das niedergeschlagene Osmiumoxydul-Hydrat enthält chemisch gebundenes Kali, welches durch Waschen mit Wasser nicht ausziehbar ist. Bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Hydrat Wasser, aber weder Sauerstoffgas, noch flüchtige Osmiumsäure; in Berührung mit der Luft erhitzt, oxydirt und verflüchtigt es sich. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es, unter Reduction des Osmiums. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt; es erwärmt sich darin und bildet Wasser. Das Osmiumoxydul-Hydrat löst sich langsam, aber vollständig in Säuren auf und bildet dunkelgrüne Auflösungen. — Das Osmiumoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium . . .	92,56 . .	1
Sauerstoff . .	7,44 . .	1

Atomgewicht: 1344,487 = OsO oder $\dot{O}s$.

2. *Osmiumsesquioxydul.* Es entsteht, wenn man Osmiumsäure mit Ammoniak übersättigt, und die goldgelbe Auflösung einer Temperatur von + 40 bis 60° aussetzt. Unter Entwickelung von Stickgas färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und setzt Sesquioxydul ab. Der gröfste Theil desselben aber bleibt im Ammoniak aufgelöst und schlägt sich erst beim Abdampfen nieder. Das so erhaltene Oxyd ist schwarz, nach dem Trocknen braunschwarz. Es ist nicht das reine Sesquioxydul, sondern eine Verbindung desselben mit Ammoniak und Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer schwachen Detonation, unter Entwickelung von Stickgas und Wasser und Reduction des Metalls, von welchem ein grofser Theil mit dem Gase fortgerissen wird. Durch Kochen mit kaustischem Kali kann es sogar explodirend erhalten werden. In den Säuren is es wenig löslich; die Auflösungen sind gelblich braun und werden bei einiger Sättigung mit Salz ganz schwarzbraun. Von Ameisensäure wird es nicht reducirt. Auch in den fixen

kohlensauren Alkalien ist es löslich, ohne dass es sich vom Ammoniak trennen lässt. Dampft man die Auflösung ab und sättigt sie mit einer Säure, so kann das Oxyd durch kaustisches Kali niedergeschlagen werden, enthält aber nachher dennoch Ammoniak. Die Auflösung dieses Oxyds in einer Säure wird weder durch Zink, noch durch Eisen gefällt. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	89,24 . .	2
Sauerstoff . . .	10,76 . .	3

Atomgewicht: 2788,973 = Os^2O^3 oder $\dddot{Os}$.

3. *Osmiumoxyd.* Man bereitet sich Kalium-Osmiumchlorid, indem man ein Gemenge von pulverförmigem Osmium mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt. Das gebildete Doppelsalz wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt. Das Gemisch trübt sich nicht sogleich, sondern setzt erst nach und nach das Osmiumoxyd ab. Beim Erhitzen schlägt es sich sogleich nieder. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali behält einen Theil des Oxyds aufgelöst, wodurch sich die Flüssigkeit sehr dunkelbraun färbt; beim Kochen schlägt sich fast alles Oxyd nieder. Der Niederschlag erscheint anfangs braun, nachdem er sich aber angesammelt hat, ist er schwarz. Er enthält chemisch gebundenes Alkali, welches sich, ohne dass sich zugleich das Oxyd auflöst, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausziehen lässt. Auf trockenem Wege erhält man dieses Oxyd, wenn man das gepulverte Doppelchlorür innig mit kohlensaurem Natron vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es sublimirt sich dabei ein wenig Osmiumsäure, auf Kosten der Luft im Apparat gebildet, der gröfsere Theil des abgeschiedenen Oxyds aber bleibt unverändert; die Salze zieht man mit Wasser, und den Alkaligehalt des Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das gut ausgewaschene Oxyd ist ein schwarzes Pulver, und kann, vor dem Zutritt der Luft geschützt, bis zum Rothglühen erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich höher und verflüchtigt sich. Durch Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es. In Säuren ist es unlöslich; indessen ist es doch, im Augenblicke seiner Entstehung, eine mit Säuren verbindbare Sauerstoffbase. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	86,15 . .	1
Sauerstoff . . .	13,85 . .	2

Atomgewicht: 1444,487 = OsO^2 oder $\dot{O}s$.

4. *Osmiumsäure* oder *flüchtiges Osmiumoxyd.* Es bildet sich bei der Verbrennung des Osmiums, oder bei seiner Oxydation durch Salpetersäure. Die beste Art, dasselbe rein und in fester Gestalt zu erhalten, besteht darin, dass man an eine Glasröhre zwei Kugeln neben einander ausbläst, in die eine derselben metallisches Osmium legt und über dasselbe langsam einen Strom von Sauerstoffgas leitet, während man die Kugel vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt. Das Osmium oxydirt sich zu flüchtigem Oxyd, welches sich in der zweiten Kugel, die man abgekühlt hat, in Krystallen absetzt. Das überschüssige Sauerstoffgas leitet man zur Absorption der mit fortgerissenen Osmiumsäure entweder durch eine kleine Röhre, worin ein wenig befeuchtetes Kalihydrat enthalten ist, oder in kaustisches Ammoniak. Auch erhält man die Osmiumsäure in fester Gestalt durch Schmelzen von Osmium oder von Osmium-Iridium mit Salpeter; in diesem Falle aber bleibt ein grofser Theil mit dem Kali des Salpeters verbunden. Das Osmium-Iridium giebt beim Glühen in Sauerstoffgas nur Spuren von Osmiumsäure.

In diesem Zustande ist die Osmiumsäure farblos und durchsichtig. Sie setzt sich in langen, regelmäfsigen Prismen an, deren Form noch nicht bestimmt ist. Sie besitzt einen äufserst heftigen, durchdringenden Geruch, der an den des Chlors oder Chlorschwefels erinnert; ihr Dampf greift in hohem Grade die Geruchs- und Athmungs-Organe an, und verursacht, selbst schon in sehr geringer Menge, ein brennendes Gefühl auf den Augen. Ihr Geschmack ist scharf, brennend, keineswegs sauer. Bei der Temperatur der Hand ist sie weich wie Wachs; bei höherer Temperatur, aber weit unter + 100°, schmilzt sie zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei wenig mehr verstärkter Wärme geräth sie in's Kochen und sublimirt sich in langen, durchsichtigen Nadeln. Von Wasser wird sie langsam, aber in bedeutender Menge aufgelöst. Man kann sie in Wasser schmelzen, ohne dass sie deshalb rascher aufgelöst wird. Die Auflösung hat den Geruch und Geschmack der Osmiumsäure, röthet aber

nicht das Lackmuspapier. Auch in Aether und Alkohol ist sie löslich; diese Auflösungen sind farblos, und zersetzen sich nach einigen Stunden unter Absetzung von reducirtem Osmium. Verdünnt man die Alkohol-Auflösung mit Wasser, oder giefst Aether in die Auflösung in Wasser, so wird die Osmiumsäure nicht reducirt. Viele organische Substanzen, namentlich Fett und Extractivstoffe, reduciren die in diesen Flüssigkeiten aufgelöste Osmiumsäure ziemlich schnell. Dagegen wird sie ohne Hülfe von Wärme nicht von Wasserstoffgas reducirt, wie es mit den niedrigeren Oxydationsstufen der Fall ist. Ich habe schon oben angegeben, wie man vermittelst Wasserstoffgases das Osmium aus der Osmiumsäure reduciren kann. Auf glühenden Kohlen wird sie mit Detonation reducirt. Quecksilber und alle Metalle, welche dasselbe an Verwandtschaft übertreffen, reduciren auf nassem Wege die Osmiumsäure. Mit einer anderen Säure vermischt, schlagen die Metalle reines Osmium daraus nieder; aber aus einer Auflösung von blofser Osmiumsäure fällen sie ein Gemenge von Osmium und osmiumsaurem Metalloxyd.

Die Osmiumsäure verbindet sich nicht mit den Säuren; sie bildet im Gegentheil mit den Basen eigenthümliche osmiumsaure Salze. Indessen ist ihre Verwandtschaft zu den Basen im Allgemeinen nur sehr schwach; sie treibt nicht auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, und durch Hitze wird sie aus ihren Verbindungen mit den meisten Basen ausgetrieben. Nur die feuerbeständigen Alkalien halten in der Glühhitze eine beträchtliche Menge Osmiumsäure zurück; aber schon durch Wasser wird ein Theil davon in Freiheit gesetzt, und lässt sich mit dem Wasser abdestilliren. Im aufgelösten Zustande sind die osmiumsauren Salze gelb, im festen Zustande orangegelb. Lässt man Osmiumsäuregas von Kalihydrat absorbiren, so erhält man eine dunkelrothe Salzmasse, die sich mit goldgelber Farbe in Wasser auflöst. Wenn man feste Osmiumsäure in kaustischem Ammoniak auflöst, so scheint sie zu schmelzen, und man sieht gelbe Tropfen davon abfliefsen, die zu einer orangegelben Salzmasse erstarren. An der Luft verbreitet dieses Salz einen starken Geruch nach Osmiumsäure, und in Wasser löst es sich mit goldgelber Farbe auf; seiner Zersetzung bei + 40° bis 60° habe ich schon oben erwähnt. Fügt man kaustisches Kali zu einer Auflösung von

Osmiumsäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und verliert ihren Geruch; bei Zumischung einer Säure verschwindet die Farbe und der Geruch kommt wieder.

Die Osmiumsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium. . . .	75,672 . . .	1
Sauerstoff . . .	24,328 . .	4

Atomgewicht: 1644,487 = OsO^4 oder $\overset{\cdots\cdot}{Os}$.

In den nun beschriebenen Oxydationsstufen des Osmiums verhalten sich also die Sauerstoffmultipla wie 1, 1½, 2 und 4. Das noch fehlende Multiplum 3 existirt wahrscheinlich ebenfalls. In der That besitzt das Osmium ein dieser Oxydationsstufe entsprechendes Chlorür, welches aber bis jetzt nur in Gestalt eines Doppelsalzes mit Chlorammonium dargestellt ist, aus welchem sich das Oxyd nicht abscheiden lässt, weil das bei Zusatz von Alkali frei werdende Ammoniak das Oxyd sogleich zu Osmiumsesquioxydul reducirt.

Blaues Osmiumoxyd. Das Osmium hat ein blaues Oxyd, welches nicht eine eigenthümliche Oxydationsstufe ausmacht, sondern, wie die blauen Oxyde von Wolfram und Molybdän, aus der Vereinigung zweier Oxydationsstufen zu entstehen scheint. Schon Tennant, welcher nur die Osmiumsäure kannte, hatte gefunden, dass ihre Auflösung beim Vermischen mit Gallusinfusion nach einiger Zeit eine tief blaue Farbe annehme. In gröſserer Menge und sicherer erhält man das blaue Oxyd, wenn man eine wässerige Auflösung von Osmiumsäure mit schwefliger Säure versetzt. Nach einigen Augenblicken wird sie gelb, und darauf bekommt sie eine braune und endlich eine tief blaue Farbe, von derselben Reinheit wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure. Die Osmiumsäure ist alsdann vollständig zersetzt, und man kann die Auflösung verdunsten, ohne Verlust zu erleiden. Dabei entweicht zuerst die überschüssige schweflige Säure, und darauf trocknet die blaue Verbindung zu einer gesprungenen, aber noch weichen, nicht krystallinischen Masse ein. Nach dem vollständigen Austrocknen entzieht Wasser aus dem Rückstande viel Schwefelsäure, die durch etwas Oxyd blau gefärbt ist; der gröſste Theil desselben aber bleibt, ohne sich aufzulösen, zurück, und kann ausgewaschen werden. Es zeigt jedoch das Eigenthümliche, dass, wenn man es, nachdem es ausgewaschen ist, noch feucht ei-

nige Zeit der Luft aussetzt, Wasser von Neuem ein wenig von der blauen Verbindung auszieht. Die Masse bildet im feuchten Zustande elastische Schuppen, die beim Austrocknen stark zusammenschrumpfen und die glänzende Kupferfarbe des sublimirten Indigo's annehmen. Vor dem Eintrocknen kann die blaue Verbindung mit kohlensauren oder mit kaustischen Alkalien vermischt werden, ohne dass sie gefällt wird; aber nach der Einwirkung der Alkalien wird sie grofsentheils von Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der in der Säure aufgelöst bleibende Antheil hat die braune Farbe des Osmiumsesquichlorürs. Unterwirft man die blaue Verbindung, nach dem Auswaschen und Trocknen, der Destillation, so giebt sie zuerst Wasser, alsdann ein wenig Osmiumsäure, und zuletzt ein reichliches blaues Sublimat; in der Retorte bleibt metallisch glänzendes Osmium mit der Form der eingelegten Stücke zurück. Das blaue Sublimat enthält viel Schwefelsäure. Ein ähnliches Sublimat bildet sich stets, wenn man schwefelhaltiges Osmium in Sauerstoffgas erhitzt. Erhitzt man das mit schwefliger Säure bereitete, trockene blaue Oxyd in Wasserstoffgas, so giebt es Wasser, wasserhaltige Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas und schwefelhaltiges Osmium. Aus der sauren blauen Auflösung kann das Osmium durch Zink oder Eisen gefällt werden; der Niederschlag enthält aber Schwefel, und ein Theil des Osmiums bleibt hartnäckig in der Auflösung zurück.

Schwefelosmium. Der Schwefel hat zum Osmium eine grofse Verwandtschaft. Destillirt man ein Gemenge von Osmium und Schwefel, so verflüchtigt sich letzterer und erst zuletzt entzündet sich das Osmium in dem Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelosmium. Erhitzt man dieses in einem Strome von Wasserstoffgas, so bekommt letzteres den Geruch von Schwefelwasserstoffgas; allein es ist sehr schwierig und erfordert mehrere Stunden, um auf diese Weise dem Osmium allen Schwefel zu entziehen. Das Osmium scheint eben so viele Schwefelungsstufen zu haben, als es Oxydationsstufen hat. Alle seine, den vier ersten Oxydationsstufen entsprechenden Chlorverbindungen werden durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und bilden Schwefelverbindungen, die unter einander sehr ähnlich sind. Sie haben eine dunkelgelblichbraune Farbe und sind in Wasser etwas löslich, welches sie dunkelgelb färben. Das Osmium kann folglich nicht vollstän-

dig durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen Chlorüren gefällt werden. Bisweilen hat die Flüssigkeit, worin sich nach einer solchen Fällung das Schwefelosmium abgesetzt hat, eine schöne rothe Farbe. Diese ist dem Osmiumsesquichlorid eigenthümlich, welches Salz durch das Schwefelwasserstoffgas nur sehr schwierig zersetzt wird; indem man aber die Flüssigkeit mit Gas sättigt, und in einer wohl verschlossenen Flasche 24 Stunden lang einer Temperatur von + 50 bis 70° aussetzt, so wird auch das Sesquichlorid zersetzt und es scheidet sich Osmiumtrisulfuret ab. Das Sulfuret, Sesquisulfuret, Bisulfuret und Trisulfuret des Osmiums scheinen alle Schwefelbasen zu sein. Von verdünnter Salpetersäure werden sie aufgelöst und in die entsprechenden schwefelsauren Salze verwandelt; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie, besonders mit Hülfe der Wärme, in Osmiumsäure und in zweifach-schwefelsaures Osmiumoxyd.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Osmiumsäure, so nimmt die Flüssigkeit bald eine schwarzbraune Farbe an und klärt sich nicht eher, als bis man eine Säure hinzugiefst. Alsdann schlägt sich das Osmiumsulfid vollständig nieder und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Im trockenen Zustande ist das Osmiumsulfid schwarz. In einem Destillationsgefäfse einer starken Hitze ausgesetzt, giebt es zuerst Schwefel ab; alsdann entsteht bei einer gewissen Temperatur, unter gelindem Verknistern, eine lebhafte Feuererscheinung, und das Sulfid verwandelt sich in eine graue, metallisch glänzende Masse. Wenn diese Erscheinung im leeren Raume stattfindet, so verändert sich der Stand des Barometers nicht, zum Beweise, dass sich dabei kein Gas entwickelt. Das auf diese Art erhaltene, metallglänzende Schwefelosmium hat nicht ganz die Hälfte des Schwefels, den es als Sulfid enthielt, verloren; es enthält noch 28,78 Procent, und scheint eine Verbindung von Osmiumsulfid mit Osmiumsulfuret in einer solchen Proportion zu sein, dass darin die beiden Schwefelungsstufen gleich viel Osmium enthalten. — Das Osmiumsulfid löst sich in kalter verdünnter Salpetersäure auf, unter Bildung von zweifach-schwefelsaurem Osmiumoxyd; destillirt man die Salpetersäure davon ab, so bildet sich zugleich ein wenig Osmiumsäure und das schwefelsaure Salz bleibt in der Retorte zurück. Das Osmiumsulfid wird weder von den kohlensauren oder kaustischen Alkalien, noch von den alkalischen Sulfhydraten aufgelöst. Es

ist noch nicht untersucht, ob es sich auf trockenem Wege mit den Schwefelbasen zu Sulfosmiaten verbinden lässt.

Die Verbindungen des Osmiums mit Schwefel haben folgende Zusammensetzung. Das *Osmiumsulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	86,08 . .	1
Schwefel	13,92 . .	1

Atomgewicht 1445,652 = OsS oder $\overset{\prime}{Os}$.

Das *Osmiumsesquisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	80,48 . .	2
Schwefel	19,52 . .	3

Atomgewicht 3092,468 = $\text{Ɵ}sS^3$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Ɵ}s}$.

Das *Osmiumbisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	75,57 . .	1
Schwefel	24,43 . .	2

Atomgewicht 1646,817 = OsS^2 oder $\overset{\prime\prime}{Os}$.

Das *Osmiumtrisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	67,34 . .	1
Schwefel	32,66 . .	3

Atomgewicht 1847,982 = OsS^3 oder $\overset{\prime\prime\prime}{Os}$.

Das *Osmiumsulfid* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Osmium	60,73 . .	1
Schwefel	39,27 . .	4

Atomgewicht 2049,147 = OsS^4 oder $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Os}$.

Die Schwefelverbindung, in die es durch Glühen in verschlossenen Gefäfsen verwandelt wird, ist entweder $\overset{\prime}{Os} + \overset{\prime\prime\prime\prime}{Os}$, oder, was eben so wahrscheinlich wäre, eine eigene Verbindung von 2 At. Metall und 5 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\text{Ɵ}s}$.

Betrachtet man aufmerksam die ungleichen Verhältnisse, welche sich bei der Osmiumsäure und bei den niedrigeren Oxydationsgraden des Osmiums zeigen, z. B. dass diese durch Wasserstoffgas schon bei der blofsen Berührung mit demselben und ohne Beihülfe von äufserer Wärme reducirt werden,

während die Osmiumsäure, welche viel mehr Sauerstoff enthält, in Wasserstoffgas unverändert destillirt werden kann, so wird es wahrscheinlich, dass das Osmium in der Säure in einer anderen allotropischen Modification enthalten ist, als in den Oxyden, und dass es sich in dem blauen, äufserst leicht verbrennlichen Metallpulver, welches Ameisensäure aus der Osmiumsäure reducirt, in demselben allotropischen Zustande befindet. Daraus würde folgen, dass auch das Osmiumsulfid das Metall in derselben allotropischen Modification enthält, wodurch sich das Feuerphänomen erklärt, welches stattfindet, wenn das Sulfid in höherer Temperatur Schwefel verliert und sich in eine niedrigere Schwefelungsstufe verwandelt, wobei das Metall gleichzeitig in eine andere allotropische Modification übergeht.

Phosphorosmium. Erhitzt man Osmium bis zum anfangenden Rothglühen in Phosphorgas, so vereinigen sich beide Körper unter Feuererscheinung. Die stark geglühte Verbindung ist weifs und metallisch glänzend; war sie nicht bis zum Rothglühen erhitzt, so ist sie schwarz, nimmt aber beim Reiben grauen Metallglanz an. An der Luft entzündet sie sich bisweilen von selbst und verbrennt ohne Flamme und ohne Geruch nach Osmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul. Kalte Salpetersäure löst einen Theil dieses Salzes mit grüner Farbe auf; in der Wärme bildet sich Osmiumsäure.

Osmium-Legirungen. Sie sind wenig bekannt; man weifs, dass sich das Osmium durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lässt, und dass diese bei einer geringen Proportion von Osmium ihre Geschmeidigkeit nicht einbüfsen. Diese Legirungen werden sowohl von Königswasser, als von Salpetersäure aufgelöst; das Osmium wird dabei zu Osmiumsäure und destillirt über. Unter den bisher beschriebenen Metallen ist das Gold das einzige, dessen Legirung mit Osmium bekannt ist; sie ist sehr dehnbar.

3. Iridium.

Dieses Metall ist, zu gleicher Zeit mit dem Osmium, von Tennant entdeckt worden. Es kommt nicht allein mit jenem verbunden vor, sondern es macht auch einen Bestandtheil der eigentlichen Platinkörner aus, bei deren Auflösung in Königs-

wasser es gröfstentheils zurückbleibt, in Gestalt eines schwarzen Pulvers, welches jetzt für einen mäfsigen Preis erhalten werden kann, besonders aus der Platin-Raffinerie in Petersburg. Das Platinerz von Nischne-Tagilsk am Ural ist von allen das an Iridium reichste, indem es 3 bis 5 Procent seines Gewichts enthält.

Man erhält es aus dem Osmium-Iridium, nachdem man, wie oben angegeben, die Osmiumsäure durch Destillation abgeschieden hat; allein das Verfahren ist nach den Umständen verschieden.

1. Das in kleinen rundlichen Körnern von 15,78 specif. Gewicht, nach der Auflösung mehrerer Platinerze zurückbleibende Osmium-Iridium ist mit Titaneisen und Chromeisen gemengt, die nicht vollständig entfernt werden konnten. In diesem Falle ist es am besten, die mit Salpeter geglühte Masse mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu destilliren und so die Osmiumsäure auszutreiben. Die hierbei erhaltene concentrirte Auflösung wird mit hinreichend viel Wasser verdünnt, um filtrirt werden zu können; nachdem sie abgelaufen, wird der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit 60procentigem Alkohol gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit grün ist; sie enthält hauptsächlich Eisen, Chrom und Titan, so wie eine kleine Menge Iridium aufgelöst. Letzteres kann man abscheiden, indem man den Alkohol abdampft und die alsdann mit Wasser verdünnte Flüssigkeit längere Zeit kochen lässt, wodurch sich die Titansäure niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit mit reinem Zink digerirt, welches das Iridium ausfällt.

Die mit Alkohol ausgewaschene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, welches Kalium-Iridiumchlorid auflöst. Die filtrirte Auflösung verdunstet man zur Trockne, vermischt das Salz innig mit seinem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali, und erhitzt das Gemenge in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Schmelzen *). Hierbei erhält man Chlorkalium

*) Eines Platintiegels darf man sich hierbei nicht bedienen, weil es geschehen kann, dass vor der Zersetzung des Salzes durch das Alkali das Platin einen Theil davon in Iridium-Platinchlorür verwandelt; dieser Wirkung könnte man dadurch vorbeugen, dass man die innere Fläche des Tiegels mit Alkali bedeckte.

und Iridiumsesquioxydul, die man durch Wasser trennt. Wenn, wie es gewöhnlich geschieht, bei dem Auswaschen das Oxyd durch das Filtrum zu gehen anfängt, so setzt man dem Waschwasser ein wenig Salmiak zu. Das so erhaltene Iridiumoxyd ist selten rein; es enthält Platin, Rhodiumoxyd, vielleicht auch Palladiumoxyd, und fast immer Osmiumoxyd. Durch Behandlung mit Königswasser zieht man das Platin aus; alsdann vermischt man das Oxyd mit seinem 4fachen Gewichte geschmolzenem zweifach-schwefelsauren Kali und erhält die Masse eine Stunde lang in einem wohl bedeckten Tiegel im Fluss. Rhodium und Palladium werden von dem sauren Salze aufgelöst und ertheilen ihm eine dunkelbraune, nach dem Erkalten gelbe Farbe. Diese Operation muss man mit neuen Antheilen des Salzes wiederholen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird. Zuletzt wäscht man das Iridiumoxyd mit kochendem Wasser aus, und reducirt es entweder für sich durch starke Hitze, oder durch Wasserstoffgas bei gelinderer Hitze.

2. Die leichteste und vortheilhafteste Methode, aus dem schwarzen, pulverförmigen Rückstande, der bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser ungelöst zurückbleibt, Iridium und Osmium auszuziehen, ist von Wöhler angegeben worden. Man vermischt diesen Rückstand mit seinem gleichen Gewicht verknistertem und feingeriebenem Kochsalz, füllt dieses Gemenge in eine weite und lange Glasröhre, bringt sie zum schwachen Glühen und leitet Chlorgas hindurch, so lange es noch von der Masse absorbirt wird. Ohne dass das Titaneisen angegriffen wird, bildet sich hierbei Iridium- und Osmium-Natriumchlorid und, auf Kosten der Feuchtigkeit des Chlorgases, viel Osmiumsäure, die sich verflüchtigt und in einem an die Röhre befestigten Ballon oder in Kalilauge aufgefangen wird. Der Inhalt der Röhre wird hierauf mit Wasser behandelt, wobei sich die gebildeten Doppelsalze mit tief braunrother Farbe auflösen, und das Titaneisen etc. zurückbleibt. Die Auflösung enthält viel Osmiumsäure, die von zersetztem Chlorosmium herrührt; diese scheidet man zuerst durch theilweise Destillation der decantirten Flüssigkeit ab, indem man das Destillat in Ammoniak auffängt. Die zurückbleibende Auflösung wird nach dem Filtriren mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron zersetzt, damit eingetrocknet und die Masse schwach geglüht. Sie besteht nun aus Iridiumsesquioxydul und Chlorna-

trium, welches letztere man mit Wasser auszieht. Das Iridiumoxyd enthält noch, aufser Osmium und Natron, besonders Eisen. Man reducirt es in Wasserstoffgas zu Metall, und zieht alsdann das Eisen und Natron mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus. Bei dieser Behandlung des Platinrückstandes verliert er im Durchschnitt 25 bis 30 Procent an Gewicht. Er ist aber dann noch nicht erschöpft, sondern verliert, bei einer nochmaligen Behandlung mit dem halben Gewicht Kochsalz und mit Chlor, nochmals 5 bis 7 Procent, bestehend aus Iridium, Osmium und Eisen. Nach dieser Behandlung kann man mit Königswasser noch einige Procent Platin ausziehen. Auch enthält dieser Rückstand gewöhnlich etwas Silber, in Gestalt von Chlorsilber, welches man vorher mit Ammoniak ausziehen kann.

3. Arbeitet man mit dem reinen Osmium-Iridium, dessen specif. Gewicht 18,644 ist, und welches gewöhnlich grofse, sehr glänzende Krystallblättchen bildet, so hat man die Gegenwart der eben erwähnten fremden Metalle nicht mehr zu besorgen. Nachdem man es mit Salpeter geglüht hat, versetzt man die Masse mit überschüssiger Salpetersäure und destillirt die Osmiumsäure im Wasserbade ab. Die Salpetersäure löst nur sehr wenig Iridium auf, sättigt dagegen das Kali. Man löst das salpetersaure Kali in Wasser auf, welches durch einen kleinen Gehalt von mit aufgelöstem salpetersauren Iridiumoxyd eine schöne, aber wenig intensive Purpurfarbe annimmt. Indem man die überschüssige Säure durch Verdampfen vertreibt, färbt sich die Flüssigkeit stark und wird zuletzt dunkelgrün; durch gelindes Erwärmen kann man daraus das Iridiumoxyd niederschlagen.

Das mit Salpetersäure ausgezogene und gut ausgewaschene Iridiumoxyd wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es entwickelt sich Chlor und die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine grünliche Farbe an. Bei der Siedhitze wird sie allmälig braun, unter steter Entwickelung von Chlor, welches von der vom Iridiumoxyd zurückgehaltenen Salpetersäure herrührt. Man filtrirt die Auflösung ab, wäscht den Rückstand gut aus, und giefst in die Flüssigkeit Salmiak-Auflösung. Nach einiger Zeit setzt sich schwarzes Ammonium-Iridiumchlorid ab, und in der nun dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit ist alsdann Ammonium-Iridiumchlorür enthalten, welches man durch Ab-

dampfen zur Trockne erhält. Aus diesen beiden Doppelsalzen erhält man durch Erhitzen metallisches Iridium; in höherer Temperatur werden sie nämlich in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und zurückbleibendes Iridium zersetzt.

Der Rückstand, welcher nicht von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist, enthält sowohl nicht zersetztes Osmium-Iridium, als Iridiumoxyd im unauflöslichen Zustande, und aufserdem ziemlich oft Kieselsäure von der Retorte, welche letztere Verunreinigung sich jedoch durch Kochen mit kohlensaurem Kali grofsentheils wegnehmen lässt. Alsdann muss man ihn von Neuem mit Salpeter schmelzen und die ganze Operation nochmals wiederholen. Gewöhnlich ist es nöthig, ihn sorgfältiger zu pulvern.

Das nach diesen Methoden erhaltene Iridium ist selten frei von Osmium, welches es mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält. Das beste Mittel, die Gegenwart dieses Metalls zu entdecken, besteht darin, dass man ein wenig metallisches Iridium auf den Rand eines Platinblechs legt und in dem äufsersten Saume einer Weingeistflamme erhitzt; bei einem Osmiumgehalt wird die Flamme leuchtend, wie schon beim Osmium erwähnt ist. Führt man alsdann das Platinblech bis in die Mitte der Flamme, so wird das Metall daselbst reducirt, und macht nachher von Neuem die Flamme leuchtend, wenn es am Rande derselben erhitzt wird, welche Erscheinung sehr viele Male wiederholt werden kann. Um ein vollkommen osmiumfreies Iridium zu bekommen, muss man es in einem Strome von Chlorgas erhitzen. Es verbindet sich alsdann mit Chlor und bleibt als Iridiumchlorür zurück, während das Osmiumchlorür von dem überschüssigen Chlorgas weggeführt wird. Ist das Chlorgas feucht, so geht das meiste Osmium in Gestalt von Osmiumsäure weg, während sich das Chlor in Salzsäure verwandelt. Das Iridiumchlorür kann man nachher entweder bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas, oder, wie das Oxyd, bei sehr starker Hitze für sich reduciren.

Durch diese Methoden erhält man das Iridium in Gestalt eines grauen Metallpulvers, völlig ähnlich dem beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibenden Platin. Es ist einer der feuerbeständigsten Körper, die es giebt. Bei der Temperatur, bei welcher Platin flüssig ist, giebt es nicht das geringste Zeichen von Schmelzung; es zieht sich nur ein wenig zusammen

und wird silberweifs und glänzender. Auf feuerbeständigem Thon in der Flamme des Knallgasgebläses erhitzt, senkt es sich in den schmelzenden Thon ein, ohne weder durch das Schmelzen des letzteren, noch durch die hohe Temperatur verändert zu werden. Children, welcher das Iridium der Entladung seiner colossalen elektrischen Batterie aussetzte, bekam es zu einer weifsen, sehr glänzenden, noch etwas porösen Kugel geschmolzen, deren specif. Gewicht 18,68 war. Das specif. Gewicht des durch starkes Glühen aus dem Oxyd reducirten pulverförmigen Iridiums habe ich 15,683 gefunden. Bunsen fand, dass das Iridium auf Kohle in der Flamme von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, so wie sie in den Apparaten erhalten wird, welche man gewöhnlich zum Erhitzen von Kalkcylindern für mikroskopische Vorstellungen gebraucht, geschmolzen werden konnte. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Metalls wurde noch niedriger gefunden, nämlich = 15,93. Inzwischen findet hierbei dasselbe statt, wie unter ähnlichen Umständen beim Platin, nämlich dass Kieselerde in der Kohle reducirt wird, und dass man ein kieselhaltiges, leichter schmelzbares Metall erhält. Das Iridium kommt gediegen vor, verbunden mit ungefähr $1/5$ Platin, und es besitzt in dieser Verbindung nach G. Rose ein specifisches Gewicht von 22,80. Dies ist auch das specifische Gewicht des Platins, woraus zu folgen scheint, dass das Iridium in geschmolzenem und dichtem Zustande dasselbe specifische Gewicht haben muss, wie Platin. Die angeführte natürliche Verbindung mit $1/5$ Platin hat G. Rose aufserdem in hexaëdrischer Form krystallisirt gefunden, die dem Platin (und auch dem Eisen) angehört. Daraus scheint zu folgen, dass diese beiden Metalle isomorph sind. Aber da seine Verbindung mit Osmium, wie bei diesem angeführt wurde, die Form eines Hexagonal-Dodecaëders hat, so muss das Iridium dimorph sein, und da Osmium, Iridium und Platin, wie wir weiter unten sehen werden, in ihren Chlorverbindungen isomorph sind, so ist es wohl wahrscheinlich, dass diese Isomorphie bei allen dreien von Dimorphie begleitet ist, was auch wohl zwei allotropische Zustände andeutet. Das Iridium hat nach Regnault 0,03683 specif. Wärme. Wiewohl das Iridium weder geschmolzen, noch geschweifst werden kann, so ist es doch ziemlich leicht, dasselbe in zusammenhängenden Stücken zu bekommen; in dieser Absicht nimmt man das

Iridiumsesquioxydul, so wie man es durch Glühen der Doppelchlorüre mit kohlensaurem Kali erhält, wäscht es zuerst mit Wasser, darauf mit Chlorwasserstoffsäure, und presst es, so lange es noch feucht ist, zwischen Löschpapier stark zusammen. Den so erhaltenen Kuchen lässt man trocknen, und reducirt ihn durch starkes Glühen. Es behält dabei seine Form und erlangt so vielen Zusammenhang, dass es sich poliren lässt. Es platt zu drücken, ist aber ganz unmöglich, und unter dem Hammer zerfällt es zu Pulver. Iridium, welches Platin enthält, kann geschweifst werden, und besitzt einige Dehnbarkeit. Das stark geglühte Iridium, welches weifs und glänzend ist, verändert sich nicht im Feuer, und löst sich nicht in Säuren auf. Das bei gelinder Hitze in Wasserstoffgas reducirte Metall oxydirt sich langsam bei Glühhitze, und dem Königswasser, womit man es digerirt, ertheilt es eine bräunliche Farbe. Wenn es mit Platin oder einem anderen Metall verbunden ist, so löst es sich gleichzeitig mit dem anderen Metall in grofser Menge im Königswasser auf.

Das Iridium kann auch auf mehrerlei Weise auf nassem Wege reducirt werden. 1. Wird Schwefeliridium in Salpetersäure aufgelöst, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende schwefelsaure Salz in concentrirtem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung mehrere Tage lang gelinde digerirt, so schlägt sich das Iridium in seiner feinsten mechanischen Vertheilung als ein schwarzes Pulver nieder. 2. Wird Iridiumsesquichlorür mit ameisensaurem Natron vermischt, und so lange einer gelinden Digestionswärme ausgesetzt, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, so fällt dabei das Iridium in leichten, schwarzen Flocken nieder. Zu diesem Versuche kann man auch die Chlorid-Doppelsalze anwenden, mit denen es aber viel langsamer geht. 3. Durch Digestion von Iridiumsesquioxydul mit Ameisensäure, so lange als sich Kohlensäuregas entwickelt. In diesem Zustande bildet das Iridium ein durchaus nicht metallisch, sondern wie Lampenrufs aussehendes Pulver, welches wie dieser abschwärzt, wie Kohle in seine Poren Gase condensirt, Wasserstoffgas entzündet und diese Eigenschaft besser als das aus dem Ammonium-Doppelchlorid reducirte behält, und endlich, welches sich mit gleicher Leichtigkeit wie fein zertheiltes Platin in Königswasser auflöst. Dies scheint deutlich auszuweisen, dass sich das Iridium darin in

einer anderen allotropischen Modification befindet, als wie es erhalten wird, nachdem es der Glühhitze ausgesetzt gewesen ist oder wie es nach der Auflösung des Platinerzes zurückbleibt.

Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, das Iridium wieder löslich zu machen. Die erstere besteht darin, dass man es mit Kalihydrat oder Salpeter, oder mit einem Gemenge von beiden glüht; man erhält hierdurch eine Verbindung von Kali mit Iridiumsesquioxydul, welches letztere in diesem Zustande auf nassem Wege in Säuren löslich ist. Die zweite Methode besteht darin, dass man das Metall in fein gepulvertem Zustande innig mit seinem gleichen Gewichte Chlorkalium oder Chlornatrium vermischt und das Gemenge in einem Strome von Chlorgas gelinde glüht. Indem sich das Chlor mit dem Metall verbindet, bildet sich ein Doppelchlorür von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium, welches in Wasser löslich ist. Dieses Verhalten ist, wie S. 436 erwähnt wurde, zu einem Verfahren benutzt worden, um das bei der Auflösung des Platinerzes zurückbleibende Iridium und Osmium-Iridium in eine lösliche Form zu bringen.

Das Atom des Iridiums wiegt 1233,499 und wird mit Ir bezeichnet. — Seinen Namen leitete Tennant von der Eigenschaft dieses Metalls ab, Auflösungen zu geben, die alle Farben des Regenbogens (Iris) besitzen. In der That giebt es rosenrothe, dunkelrothe, gelbe, grüne, blaue und purpurfarbene, so dass es also seinen Namen wohl verdient.

Das Iridium hat 4 Oxyde, die man durch Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit einem Alkali erhält; sie sind proportional den vier ersten Oxyden des Osmiums.

1. *Iridiumoxydul.* Es wird dadurch dargestellt, dass man das Iridiumchlorür, welches man durch Erhitzen des Metalls in Chlorgas erhält, mit einer etwas concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt. Das Oxyd scheidet sich als ein schwarzes, schweres Pulver ab, und das Alkali färbt sich durch eine gewisse Menge Iridiumoxydul, die sich darin auflöst, purpurroth oder zuweilen rein blau. Das ausgewaschene Oxyd enthält Kali, welches man ihm mittelst einer Säure entziehen kann, da in diesem Zustande das Oxyd in Säuren unlöslich ist. Dieser Umstand scheint anzuzeigen, dass dieses Oxyd zwei isomerische Zustände hat; denn es kann auch so erhalten werden, dass es sich mit Leichtigkeit in Säuren auflöst.

Schlägt man eine Auflösung von Kalium- oder Natrium-Iridiumchlorür mit kohlensaurem Kali oder Natron nieder, so erhält man einen grünlich grauen, voluminösen Niederschlag, welcher *Iridiumoxydulhydrat* ist; man muss hierbei nur so wenig als möglich Alkali im Ueberschusse zusetzen, weil sich das Hydrat darin auflöst und damit eine grünlichgelbe Auflösung bildet. Auch in den Säuren ist es löslich; diese Auflösungen haben eine schmutzig grünlichgraue Farbe und enthalten eine eigenthümliche Klasse von Sauerstoffsalzen. Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Wasser; aber den Sauerstoff verliert es selbst in der Rothglühhitze nicht. Nach dem Glühen ist das Iridiumoxydul in Säuren unlöslich. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium	92,5	1
Sauerstoff	7,5	1

Atomgewicht: 1333,499 = IrO oder $\dot{I}r$.

2. *Iridiumsesquioxydul.* Dieses Oxyd ist es, welches sich vorzugsweise bildet. Es bildet sich, wenn das Iridium durch Glühen oxydirt wird, entweder an der Luft, oder mit Kalihydrat oder Salpeter. Die beste Art, es zu erhalten, besteht darin, dass man das Kalium-Iridiumchlorid mit seinem doppelten Gewichte kohlensaurem Kali vermischt und das Gemenge in einem Silber- oder Porzellantiegel einer schwachen Rothglühhitze aussetzt. Er bildet sich Chlorkalium, die Kohlensäure geht, nebst $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffs des Kali's, als Gas weg, während die anderen $\frac{3}{4}$ Sauerstoff mit dem Iridium verbunden bleiben. Indem man die Salzmasse in Wasser auflöst, bleibt das Iridiumsesquioxydul in Gestalt eines sehr feinen, blaulich schwarzen Pulvers zurück, welches, wie schon erwähnt wurde, beim Auswaschen sehr leicht durch das Filtrum geht. In diesem Zustande enthält es ein wenig Kali, welches von bloſsem Wasser nicht ausgezogen wird, von dem man es aber durch irgend eine Säure befreien kann. Nach völligem Auswaschen und Trocknen ist es schwarz. Es verträgt Rothglühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren; aber bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Silbers übersteigt, verliert es allen Sauerstoff und wird in metallisches Iridium verwandelt. Von Wasserstoffgas wird es, wie die Osmiumoxyde, ohne Hülfe äuſserer Wärme reducirt; dies scheint darin begründet zu sein, dass dieses Sesquioxydul, wie das Metall selbst, die Eigen-

schaft hat, die Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase zu veranlassen, wobei es sich hinreichend stark erhitzt, um vom Wasserstoffgase reducirt zu werden. Brennbare Körper reduciren dasselbe mit heftiger Detonation. In Säuren ist es gänzlich unlöslich, und selbst vom glühend schmelzenden zweifach-schwefelsauren Kali wird es nicht angegriffen. Das nicht stark geglühte metallische Iridium oxydirt sich auf Kosten der Schwefelsäure jenes sauren Salzes, ohne sich aufzulösen.

Wenn man durch Natron oder Kali das Iridiumsesquichlorür oder eins seiner mit Kalium oder Natrium gebildeten Doppelsalze zersetzt, so erhält man das *Hydrat* vom Iridiumsesquioxydul. Es bildet einen braunen, voluminösen Niederschlag, und enthält chemisch gebundenes Alkali, welches sich nicht auswaschen lässt. Hat man zur Fällung Ammoniak angewandt, so verbindet es sich auch mit diesem Alkali, und bekommt alsdann die Eigenschaft, beim Erhitzen zu explodiren; diese Explosion geht aber fast immer ohne Geräusch vor sich, und besteht nur darin, dass die Masse mit Heftigkeit nach allen Seiten hin oder aus der Retorte geschleudert wird; was sich davon noch aufsammeln lässt, ist reducirtes Iridium. Das alkalihaltige Iridiumsesquioxydul-Hydrat löst sich in den Säuren auf und bildet damit Sauerstoffsalze, deren Auflösung bisweilen so dunkelbraun ist, dass sie wie ein Gemenge von Wasser mit venösem Blut aussieht.

Das Iridiumsesquioxydul verbindet sich mit den Salzbasen; die gesättigte Verbindung kann nur auf trockenem Wege hervorgebracht werden. Erhitzt man ein Gemenge von Iridium und kohlensaurem Kali bis zum Weifsglühen beim Zutritt der Luft, so oxydirt sich das Metall unter Austreibung der Kohlensäure, und man erhält ein gelbes oder bräunlich gelbes Salz. Das schon gebildete Oxyd kann mit kohlensaurem Kali gelinde geglüht werden, ohne dass eine Vereinigung stattfindet. Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, besteht darin, dass man das Metall bei Weifsglühhitze mit Salpeter schmilzt. Die Verbindung löst sich in einer kleinen Menge Wasser auf, welches höchstens lauwarm sein darf; verdünnt man die gelbbraune Auflösung und lässt sie stehen, oder erhitzt sie bis zum Kochen, so lässt sie viel Oxyd fallen. Diese alkalische Auflösung darf nicht filtrirt werden, denn augenblicklich nimmt

das Papier eine grünliche Farbe davon an und verwandelt das aufgelöste Sesquioxydul in Oxydul, welches die Poren des Filtrums bald vollständig verstopft.

Das Iridiumsesquioxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium . . .	89,16 . .	2
Sauerstoff . .	10,84 . .	3

Atomgewicht: 2766,998 = Ir^2O^3 oder $\dddot{Ir}$.

3. *Iridiumoxyd.* Dieses Oxyd ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Es scheint in den kohlensauren und den kaustischen Alkalien auflöslich zu sein. Kocht man eine Auflösung von Kalium-Iridiumchlorid mit kohlensaurem Kali, so schlägt sich unter Aufbrausen ein schwarzes Oxyd nieder, welches aber nur Sesquioxydul ist. Wiewohl für sich noch nicht darstellbar, bildet das Iridiumoxyd doch eigenthümliche Sauerstoffsalze von dunkelgelber Farbe, die sich mit derselben oder mit bräunlich gelber Farbe in Wasser lösen, aber von Alkalien nicht gefällt werden. Das Iridiumoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium . . .	86,05 . .	1
Sauerstoff . .	13,95 . .	2

Atomgewicht: 1433,499 = IrO^2 oder $\ddot{Ir}$.

4. *Iridiumsesquioxyd.* Man glüht das reinste Osmium-Iridium mit Salpeter, behandelt die Masse, statt mit Salpetersäure, wie oben vorgeschrieben wurde, mit einem Gemische von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, und löst die, nach Austreibung der Osmiumsäure und der überschüssigen Salpetersäure, erhaltene Salzmasse in Wasser auf, um sie von dem unlöslichen Rückstande zu trennen. Diese Auflösung verdunstet man zur Trockne und behandelt die Salzmasse mit wenigem Wasser, welches zuerst, ohne sich zu färben, nur Chlorkalium aufnimmt. Der zweite Antheil aufgegossenen Wassers färbt sich rosenroth, und indem man auf diese Weise kleine Mengen Wasser nach einander anwendet, so erhält man anfangs rosenrothe und zuletzt gelblich rothe Auflösungen. Bei dieser Operation haben sich nämlich zwei Kalium-Iridium-Doppelsalze gebildet, die in einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium beide unauflöslich sind. Das eine dieser Salze aber, nämlich dasjenige, dessen Auflösung rosenroth ist, löst sich in einer weniger gesättigten Auflösung von Chlorkalium

auf, während das andere darin fast unlöslich ist. Dieses letztere Salz, welches den gröfsten Theil der Masse ausmacht, ist das Kalium-Iridiumchlorid; das andere, in viel geringerer Menge darin erhaltene, ist Kalium-Iridiumsesquichlorid. Wenn man die wässerige Auflösung dieses Salzes mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, trübt sie sich schwach, und wenn man das Gemisch bei gelinder Wärme digerirt, schlägt sich ein gallertartiges Hydrat nieder, welches auf dem Filtrum bräunlich oder grünlich gelb aussieht, und so sehr dem unter gleichen Umständen aus den Rhodiumsalzen erhaltenen Rhodiumoxydhydrat gleicht, dass sie im Aeufseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Die ablaufende alkalische Flüssigkeit enthält ein wenig davon aufgelöst und ist deshalb gelblich gefärbt. Das ausgewaschene Hydrat enthält Alkali, welches sich nicht auswaschen lässt, und welches darin gerade in der Proportion enthalten ist, dass es beim Auflösen des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure ein Doppelsalz bildet. Erhitzt man das trockene Hydrat in einem Destillationsgefäfse, so zersetzt es sich mit einer plötzlichen Decrepitation, und wird, durch die plötzliche Entwickelung des Wassers und eines Theiles Sauerstoff, aus dem Gefäfse geschleudert. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet das noch feuchte Hydrat eine gelbe Auflösung, und erst beim anfangenden Austrocknen nimmt das Salz die ihm eigenthümliche rothe Farbe an. Wie sich das Iridiumsesquioxyd zu den Sauerstoffsäuren verhalte, ist noch nicht untersucht. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium . . .	80,435 . .	1
Sauerstoff . .	19,565 . .	3

Atomgewicht: 1533,499 = IrO^3 oder $\dddot{Ir}$.

Blaues Iridiumoxyd. Die Chemiker, welche zuerst über das Iridium Untersuchungen anstellten, geben an, dass es ein blaues Oxyd habe, welches eine besondere Oxydationsstufe bilde. Dies scheint aber nur eine Verbindung von Oxydul mit dem Sesquioxydul zu sein; denn man erhält es durch eine partielle Desoxydation der Auflösungen, welche Sesquioxydul enthalten, und Kalihydrat, mit welchem man Iridiumchlorür kochen lässt, färbt sich bisweilen schön blau, bisweilen schön purpurfarben. Diese Farben scheinen von der Verbindung der beiden genannten Oxyde in zwei verschiedenen

Proportionen herzurühren. Dieselben Farben entstehen durch Verbindung des Iridiumchlorürs mit dem Iridiumsesquichlorür; es ist aber schwer, die Umstände anzugeben, welche die Bildung dieser Verbindungen bestimmen, und willkürlich lassen sie sich nicht hervorbringen. Die blaue Verbindung kann man immer erhalten, wenn man in die Auflösung eines Iridiumchlorid-Doppelsalzes Ammoniak giefst, und das Gemisch bei gelinder Wärme so lange digeriren lässt, bis das meiste Ammoniak verflüchtigt ist. Das blaue Oxyd wird dann fast gänzlich niedergeschlagen und lässt sich auf dem Filtrum sammeln. Verdunstet man die Auflösung, statt sie zur rechten Zeit zu filtriren, so verschwindet die blaue Farbe und man erhält ein basisches Doppelsalz von Ammonium mit Iridiumchlorür. Das blaue Oxyd löst sich in den Säuren, besonders in Chlorwasserstoffsäure, auf; die Auflösungen haben eine schön dunkelblaue Farbe. Es enthält stets Alkali; das durch Ammoniak gefällte decrepitirt heftig beim Erhitzen, und reducirt sich zuweilen mit Explosion. Das Kalium-Iridiumsesquichlorür bildet bisweilen beim Trocknen Kalium-Iridiumchlorid, vermischt mit einem dunkelblauen oder dunkelgrünen Salze, welches man von dem ersteren, weniger löslichen, durch Wasser abscheiden kann. Aus dieser Auflösung kann das blaue Oxyd durch kaustisches Kali gefällt werden. Die Proportionen zwischen Iridiumoxydul und Sesquioxydul, woraus die purpurfarbene und die blaue Verbindung entstehen, sind nicht bekannt; wahrscheinlich aber sind es dieselben, wie in den blauen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs.

In ihren Angaben über das Iridium erwähnen die älteren Chemiker farbloser Verbindungen, die sich bilden sollen, wenn man eine gefärbte Iridium-Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefliger Säure oder Ammoniak vermischt. Diese Angaben scheinen sich auf den Umstand zu gründen, dass die gefärbten Auflösungen der Chlorüre bei einem sehr geringen Salzgehalte sehr merklich gefärbt sein können. Die genannten Reagentien reduciren sie zu grünlichen Iridiumoxydulsalzen, welche bei grofser Verdünnung gelblich sind und eine gröfsere Flüssigkeitsmasse selbst gar nicht färben; wenigstens ist es mir nicht gelungen, durch andere Mittel farblose Iridium-Verbindungen hervorzubringen. In Betreff der gleichzeitigen Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak ist

es wahrscheinlich, dass diese auf Iridiumauflösungen denselben Einfluss ausüben, wie auf Platinsalze, bei denen dadurch farblose schwefligsaure Salze gebildet werden. Aber dies ist bei dem Iridium noch nicht untersucht.

Schwefeliridium. Mit dem Schwefel verbindet sich das Iridium unter schwacher Feuererscheinung, wenn man dasselbe bis zur Glühhitze in Schwefelgas erhitzt. Aber auf diese Weise sättigt sich das Metall nur unvollständig mit Schwefel. Wird pulverförmiges Iridium mit kohlensaurem Alkali und Schwefel gemengt, das Gemenge erhitzt und nach beendigter Heparbildung eine Zeitlang im glühenden Fluss erhalten, so löst Wasser aus der erkalteten Masse eine Verbindung von Schwefeliridium mit dem Schwefelalkali auf. Die Lösung besitzt eine grüne Farbe und scheidet Schwefeliridium ab, wenn man sie mit einer Säure vermischt. Das, was Wasser nicht auflöst, ist Iridiumsulfuret. Besser geht die Vereinigung auf nassem Wege vor sich, indem man die Auflösung einer Chlorverbindung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wodurch man ein der angewandten Chlorverbindung proportionales Schwefeliridium erhält. Die Verschiedenheiten der Eigenschaften dieser Schwefelungsstufen (des Sulfurets, Sesquisulfurets, Bi- und Trisulfurets) sind nicht untersucht. Das rosenrothe Iridiumsesquichlorid ist am schwierigsten durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Ist es mit anderen Iridiumchlorüren in einer Auflösung enthalten, so kann man diese durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und nach dem Filtriren findet man die Flüssigkeit rosenroth. Sättigt man dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas, und setzt sie in einer gut verschlossenen Flasche einer Temperatur von + 60° aus, so schlägt sich auch das Iridiumsulfuret nieder.

Das Iridium-Sulfuret, -Bisulfuret und -Trisulfuret sind gelblich dunkelbraun. Beim Auswaschen lösen sie sich im reinen Wasser auf, und färben es gelb; sie müssen daher mit einer Salmiaklösung oder mit saurem Wasser gewaschen werden. Beim Trocknen werden sie nicht sauer, wie es mit dem Schwefelplatin der Fall ist; wenigstens nicht in dem Grade, dass sie beim Trocknen das Papier angreifen. Bei der Destillation geben sie Feuchtigkeit, schweflige Säure (von einer anfangenden Säuerung des Schwefels beim Austrocknen herrührend) und Schwefel; sie hinterlassen ein graues, metallglän-

zendes, dem Schwefelblei ähnliches Schwefeliridium, welches nicht bei Rothglühhitze seinen Schwefel entweichen lässt, und sich durch Rösten in ein braunes Pulver verwandelt, welches ein basisches schwefelsaures Iridiumsalz zu sein scheint. Dieses graue Schwefeliridium ist das Sesquisulfuret. Von Königswasser wird es kaum angegriffen; die Flüssigkeit färbt sich grün von ein wenig schwefelsaurem Iridiumoxydul, welches sich auflöst.

Alle Iridiumsulfurete sind Schwefelbasen; die höheren Stufen verbinden sich indessen auch mit elektropositiveren Sulfureten. Darum lösen sie sich auch sowohl in kohlensauren und kaustischen Alkalien, als auch in den alkalischen Sulfureten und Sulfhydraten zu dunkelbraunen Flüssigkeiten auf. Das daraus durch eine Säure niedergeschlagene Schwefeliridium ist in Wasser sehr löslich. Nachdem die Flüssigkeit, woraus es niedergeschlagen wurde, durch das Filtrum gelaufen ist, löst es sich nach und nach im Waschwasser auf, und bildet eine dunkelrothe Auflösung Bei Vermischung derselben mit einer hinreichenden Menge Säure schlägt sich das aufgelöste Sulfuret von Neuem nieder.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefeliridium löst sich, so lange es noch feucht ist, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand in Salpetersäure auf. Die Auflösung enthält, je nach der Schwefelungsstufe des Metalls und der Menge und Concentration der Säure, entweder schwefelsaures Iridiumoxydul, und dann ist sie dunkelgrün, oder schwefelsaures Sesquioxydul, und dann ist sie braun; oder endlich schwefelsaures Oxyd, und dann ist sie orangefarben. Ist die Salpetersäure concentrirt, so schlägt sich das gebildete Salz als eine braune, nicht krystallinische Masse nieder. Vermittelst kalten Scheidewassers kann man aus einem, auf nassem Wege bereiteten Gemenge von Schwefelplatin und Schwefeliridium letzteres ausziehen.

Eine Schwefelverbindung von eigenthümlicher Beschaffenheit wird nach Böttger erhalten, wenn man Iridiumsesquichlorür in Alkohol auflöst, die Lösung mit Kohlensulfid vermischt und in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlässt. Nach Verlauf von einer Woche ist die Flüssigkeit gelatinirt. Man zerrührt dann die Masse, bringt sie auf ein Filtrum, wäscht sie darauf mit Alkohol, und kocht sie mit

erneuerten Wasserportionen, worauf man sie auspresst und trocknet. Das Schwefelmetall wird hier durch den Schwefel des Kohlensulfids gebildet, während sich das Chlor mit dessen Kohlenstoff und mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff des Alkohols vereinigt, wodurch ätherartige Verbindungen entstehen. Mit einer von diesen vereinigt sich das Schwefeliridium. Durch Kochen des Schwefelmetalls mit Wasser wird daraus eine brennbare Gasart ausgetrieben. Nachdem dann durch wiederholtes Kochen nichts mehr von dieser Gasart entwickelt wird, bleibt Iridiumbisulfuret mit schwarzer Farbe zurück. Es ist unlöslich in kaustischem Alkali, aber löslich in Königswasser.

Die Sulfurete vom Iridium haben folgende Zusammensetzung:

Das *Iridiumsulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium	85,98 . . .	1
Schwefel . . .	14,02 . . .	1

Atomgewicht 1434,664 = IrS oder $\overset{'}{\text{Ir}}$.

Das *Iridiumsesquisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium	80,35 . . .	2
Schwefel . . .	19,65 . . .	3

Atomgewicht 3070,493 = IrS^3 oder $\overset{'''}{\bar{\text{Ir}}}$.

Das *Iridiumbisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium	75,41 . . .	1
Schwefel . . .	24,59 . . .	2

Atomgewicht 1635,829 = IrS^2 oder $\overset{''}{\text{Ir}}$.

Das *Iridiumtrisulfuret* besteht aus:

	Procente.	Atome.
Iridium	67,15 . . .	1
Schwefel . . .	32,85 . . .	3

Atomgewicht 1836,994 = IrS^3 oder $\overset{'''}{\text{Ir}}$.

Phosphoriridium. Iridium, in gasförmigem Phosphor erhitzt, vereinigt sich damit unter kaum merklicher Lichtentwickelung; die so erhaltene Verbindung ist nicht mit Phosphor gesättigt, und sieht ganz wie reines Iridium aus. An freier Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es schwach und verwandelt sich in ein Gemenge von phosphorsaurem Iridiumoxydul und metallischem Iridium.

Kohleniridium. Diese Verbindung bildet sich, wenn man

ein zusammenhängendes Stück Iridium in die Weingeistflamme hält, so dass es von allen Seiten davon umgeben ist. Dann sieht man auf seiner Oberfläche schwarze, blumenkohlartige Massen entstehen, die Kohleniridium sind, welches sich durch die Vereinigung des Kohlenstoffs im Alkoholdampfe mit Iridium gebildet hat. Wird es aus der Flamme in die Luft gebracht, so verbrennt der Kohlenstoff; lässt man es aber sogleich in Wasser fallen, so erhält man es ohne Zersetzung. Es ist schwarz und glanzlos, und schmutzt, wie Lampenrufs, ab. Es ist leicht anzuzünden und verbrennt wie Feuerschwamm, unter Zurücklassung von metallischem Iridium. Es enthält 80,17 Proc. Iridium und 19,83 Proc. Kohlenstoff, was 1 Atom Iridium und 4 At. Kohlenstoff ausmacht. Werden die Iridiumoxyde gelinde in Kohlenwasserstoffgas oder in dem Dampfe von Aether, Terpenthinöl, u. s. w. erhitzt, so werden sie mit Feuerphänomen zu Kohleniridium reducirt.

Verbindungen des Iridiums mit *Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Iridium-Legirungen. Mit den anderen Metallen verbindet sich das Iridium nur bei sehr hoher Temperatur. Die geschmeidigen Metalle können sich mit einer ziemlich grofsen Quantität Iridium verbinden, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Bei Behandlung dieser Legirungen mit Salpetersäure bleibt das Iridium pulverförmig zurück; bei einem geringen Gehalte löst Königswasser einen Theil oder selbst die ganze Menge des Iridiums auf; was ungelöst bleibt, ist pulverförmig.

Eine Legirung von Iridium mit *Gold* ist geschmeidig und etwas blasser als Gold.

Osmium und Iridium bilden die natürlich vorkommende Legirung, von der schon mehrere Male die Rede war. Es giebt davon mehrere Arten von ungleicher Zusammensetzung; es sind nämlich Verbindungen von 1 Atom Iridium mit 1, mit 3 und mit 4 Atomen Osmium. Ich habe schon beim Osmium angeführt, dass sie alle einerlei Krystallform haben, sechsseitige Tafeln bildend, die dem Hexagonaldodecaëder angehören, mit einem specifischen Gewichte von 19,55 bis 21,18. Es giebt einige nicht krystallisirte Körner, die nur 15,78 specifisches Gewicht haben. Die an Osmium reicheren Verbindungen verbreiten beim Rösten an der Luft den Geruch nach

Osmiumsäure, und die mit 4 Atomen Osmium verliert nach längerem Glühen fast $^3/_4$ ihres Osmiumgehalts. Den ganzen Osmiumgehalt kann man bei kleinen Mengen auf folgende Art austreiben: man führt in den Tiegel, worin die geröstete Probe glüht, an einem Platindratöhr einen Tropfen Terpenthinöl und bedeckt den Tiegel; das Metall verbindet sich dann mit Kohlenstoff aus dem gasförmig gewordenen Oel und zwar unter lebhafter Verbrennungserscheinung. Lässt man alsdann die Luft zutreten, so fängt es von Neuem zu verbrennen an, indem sich Kohle und Osmium oxydiren und verflüchtigen, so dass endlich, nach einer öfteren Wiederholung dieses Verfahrens, osmiumfreies Iridiumoxyd zurückbleibt. Bei den Körnern mit 1 Atom Osmium ist diese Methode nicht anwendbar. — Man hat angegeben, das Osmium-Iridium könne sich durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lassen. Ich habe diesen Versuch mit Wismuth, Blei und Silber gemacht, und habe geschmolzene Reguli erhalten, in welche die Osmiumiridium-Körner auf dieselbe Art eingeschmolzen waren, wie bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer oder Silber, ohne sich aufzulösen, von Quecksilber aufgenommen werden, wenn sie oberflächlich amalgamirt waren. Beim Auflösen jener Metalle in Säuren blieben die Osmiumiridium-Körner ganz unverändert zurück. Zu Gold verhält es sich eben so. Sonst wäre diese Methode, das Osmium-Iridium durch Schmelzen mit einem andern Metalle zu verbinden, vielleicht ein vortreffliches Mittel, diese Legirung auf eine leichtere Weise zu zersetzen.

Das Iridium kann mit *Quecksilber* zu einem Amalgam vereinigt werden, welches nach Böttger erhalten wird, wenn man eine Lösung von Natrium-Iridiumchlorid auf ein Amalgam von Natrium giefst. Das Iridium wird dann ausgefällt und von dem Quecksilber aufgenommen, wodurch sich dieses verdickt. Das Amalgam kann nachher durch Abdestillirung von Quecksilber concentrirt werden. Aber das Iridium hält letzteres mit einer solchen Kraft zurück, dass es nicht durch gelindes Glühen weggeht. Durch Salpetersäure kann es im Sieden ausgezogen werden.

Das Iridium hat eine technische Anwendung. Frick entdeckte 1834, dass dasselbe für die Porzellan- und Email-Malerei eine reinere schwarze Farbe giebt, als irgend ein anderer zu diesem Zweck angewandter Farbstoff, von denen

keiner eine Vergleichung damit aushält. Es kann auch zu Grau angewandt werden, und sowohl das Schwarz als auch das Grau kann unter anderen Farbstoffen zu Schattirungen dienen. Das Osmium-Iridium wird, wie bereits im Th. I. S. 54 angeführt wurde, zur Erleichterung von Destillationen angewandt.

4. Platin.

Das Platin ist zuerst in Amerika im goldführenden Sande entdeckt worden; wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe bekam es den Namen Platina, welcher das Diminutivum vom spanischen Namen des Silbers, Plata, ist. 1741 wurde es durch den Engländer Wood nach Europa gebracht, und von dem spanischen Mathematiker Antonio de Ulloa näher beschrieben. Als ein eigenthümliches Metall ist es zuerst von Watson in den Philos. Transactions von 1750 beschrieben worden. Andererseits wurde es von dem Schweden Scheffer, Director der Münze, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften vom J. 1752 als ein eigenthümliches Metall bestimmt; zwei Jahre später wurde es von dem Engländer Lewis in den Philosophical Transactions beschrieben.

Es wurde ursprünglich Platina del Pinto genannt, weil man es zuerst in dem goldführenden Sande des Pinto-Flusses fand. Nachher fand man es an mehreren anderen Orten, sosowohl in Brasilien als in Columbien, Mexico und auf St. Domingo, und in neuerer Zeit auf dem westlichen Abhange des Urals in Sibirien, so wie auf Borneo. In anstehendem Gesteine ist es bis jetzt nur an einem Orte gefunden worden, nämlich in den Goldgruben bei Santa Rosa, in Antioquia in Süd-Amerika, wo es, nach Boussingault, nebst Gold in einem Gange von verwittertem Syenit vorkommt. In dem Platin führenden Sande findet es sich gemengt mit anderen Mineralien, welche auszuweisen scheinen, dass es ursprünglich in Serpentin eingeschlossen gewesen ist, der durch geologische Ereignisse zerstört und weggewaschen wurde mit Zurücklassung der schwereren Mineralien, die darin enthalten waren, z. B. Chromeisenstein, Titaneisen, Zirkone, Hyacinthe. Man findet z. B. Platinkörner, die auf Stücken von Chromeisenstein aufgewachsen sitzen, und umgekehrt füllt dieser die Vertiefungen in Platinstücken aus. Da diese Mineralien in nicht platinhaltigem Ser-

pentin vorkommen, so vermuthet man, dass sie nebst dem Platin, von dem sie begleitet werden, ursprünglich in dieser Gebirgsart enthalten gewesen sind.

Das Platin wird durch Auswaschen gewonnen; die sandartige Masse wird aus den Platinsandlagern ausgegraben und mit Wasser geschlämmt, wobei die schwereren Theile zurückbleiben. Diese bestehen 1) aus dem eigentlichen Platinerz, 2) aus Osmium-Iridium, 3) aus Gold und 4) aus Chromeisen und Titaneisen, nicht selten gemengt mit kleinen Hyacinthen. Zuerst wird das Gold abgeschieden, theils durch mechanisches Auslesen, theils durch Amalgamation mit Quecksilber, oder vermittelst schwachen, kalt angewandten Königswassers. Die Eisenerzkörner sind um so viel leichter, als die anderen, dass sie durch Waschen grofsentheils davon geschieden werden können.

Das Platinerz besteht aus unregelmäfsigen, rundlichen, zuweilen abgeplatteten Körnern von verschiedener Gröfse, meistens sehr klein, und zuweilen mit Spuren von Krystallisation. Eins der gröfsten Platinstücke, die man früherhin kannte, war das von A. v. Humboldt aus Amerika mitgebrachte, welches die Gröfse eines Taubeneies hat und 1080,6 Gran wiegt. Aber im Laufe von 1828 fand man bei Nischne-Tagilsk am Ural einen Platinklumpen von mehr als 10 Pfund Gewicht, einen anderen von $3\frac{1}{2}$ Pfund, und mit diesem noch 55 andere Stücke, von denen das kleinste schwerer ist, als jenes amerikanische. Die Platinkörner bestehen hauptsächlich aus Platin und Eisen und enthalten aufserdem etwas Kupfer, Palladium, Rhodium und fast immer etwas Iridium. Manche von diesen Körnern enthalten so viel Eisen, dass sich der gröfste Theil davon in Salpetersäure auflösen lässt, und man sie als gediegenes Eisen betrachten kann; diese aber sind selten und gewöhnlich sehr klein. Viele der gewöhnlichen Platinkörner sind so eisenhaltig, dass sie vom Magnet gezogen werden, und manche sind dabei stark polarisch. Das eisenreichste Platinerz kommt bei Nischne-Tagilsk am Ural vor. Es ist dunkelgrau und enthält 11 bis 13 Proc. Eisen. Ein Theil dieses Erzes wird nicht vom Magnet gezogen, was weniger in einem geringeren Eisengehalte, als vielmehr in einem gröfseren Iridiumgehalte seinen Grund hat. Das Platinerz von Goroblagodat am Ural ist mehr als irgend ein anderes frei von Iridium in dem

Zustande, worin es mit aufgelöst wird, so dass dieses Erz am leichtesten ein reines Platin liefert. Zwischen der Zusammensetzung der amerikanischen und ural'schen Platinerze ist keine bedeutende Verschiedenheit bekannt; sie enthalten alle dieselben Metalle, und von Rhodium und Palladium höchstens einige Procente, öfters aber viel weniger.

Das Platinerz hat nach den verschiedenen Orten, wo es vorkommt, ein sehr ungleiches Ansehen, aber im Allgemeinen ist es, wie gesagt, mit denselben Metallen gemengt, wiewohl in variirenden Verhältnissen, wie folgende Analysen ausweisen.

	Nischne-Tagilsk in Sibirien.		Gorobla-godat in Sibirien.	Barba-coas, Antioquia in S. Amerika.	Choco in S. Amerika.	Pinto in S. Amerika.
	Nicht magnetisch.	Magnetisch.				
Platin	78,94	53,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium	4,97	2,35	—	1,46	1,09	2,58
Rhodium	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium	—	—	—	1,03	0,97	0,19
Palladium ...	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Eisen	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Kupfer	0,70	5,20	—	0,74	0,40	—
Osmium-Iridium u. fremde Stoffe	1,96	2,30	1,40	0,72	2,01	1,87
	98,75	97,86	98,92	98,08	101,17	101,29

Um das Platin von allen jenen anderen Metallen zu scheiden, verfährt man folgendermafsen:

In einer tubulirten Retorte wird das Erz mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, der man ein wenig Salpetersäure zufügt, und nachdem man eine Vorlage angelegt hat, wird das Gemisch erhitzt, bis das Platin sich aufzulösen anfängt; sobald sich die Einwirkung vermindert, wird von Neuem etwas Salpetersäure zugesetzt. Wenn die Chlorwasserstoffsäure anfängt, gesättigt zu werden, so dampft man in der Retorte die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, verdünnt sie nach dem Erkalten mit ein wenig Wasser und giefst sie von dem ungelösten Rückstand ab. Was in die Vorlage übergeht, ist gewöhnlich gelb gefärbt, was von aufgespritzten feinen Tröpfchen von Auflösung herrührt, welche von dem Stickoxydgas und den Dämpfen bis in den Hals der Vorlage fortgerissen werden. Aus demselben Grunde findet man auch zuweilen feine Flitter

von Osmium-Iridium darin. Man cohobirt diese Flüssigkeit, das heifst, man giefst sie zur Masse in die Retorte zurück und destillirt den gröfsten Theil von Neuem ab. War das Erz noch nicht zersetzt, so muss man eine neue Quantität Königswasser zusetzen. Uebrigens kann nicht das ganze Platinerz aufgelöst werden; immer bleibt eine gewisse Menge eines unlöslichen Rückstandes, der theils aus gröfseren, unausgelesenen Körnern von Osmium-Iridium, theils aus feinen, glänzenden Blättchen derselben Verbindung, die in den Platinkörnern selbst enthalten waren, theils aus pulverigem schwarzen metallischen Iridium besteht. Aufserdem findet man darin sehr oft kleine Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz, kleine Hyacinthe etc.

Die abdestillirte Säure muss farblos sein, sonst enthält sie noch Platin und muss einer neuen Destillation unterworfen werden. Sie riecht nach Osmiumsäure, und wird auf die beim Osmium angegebene Art behandelt.

Die erhaltene Platinauflösung ist gewöhnlich dunkelroth. Wenn sie nach Chlor riecht, so zeigt dies die Gegenwart von Palladiumchlorid an, welches man durch Kochen der Flüssigkeit zersetzen muss, indem sich dabei Chlor entwickelt und Palladiumchlorür bildet. In die klare Flüssigkeit giefst man nun eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium, so lange bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag, dessen Farbe zwischen Hellgelb und Zinnoberroth variirt, ist Kalium-Platinchlorid, gemengt mit mehr oder weniger vom entsprechenden Iridium-Doppelchlorid, dem er seine rothe Farbe verdankt. Diesen Niederschlag bringt man auf ein Filtrum und wäscht ihn so lange mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkalium, bis die ablaufende Flüssigkeit von Kaliumeisencyanür nicht mehr blau gefärbt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Rhodium, Palladium, ein wenig Platin und Iridium, Eisen und Kupfer. Im Abschnitt vom Palladium werden wir darauf zurückkommen; hier haben wir es nur mit dem auf dem Filtrum ausgewaschenen Doppelchlorid zu thun.

Man trocknet dieses Salz, vermischt es innig mit seinem doppelten Gewicht kohlensaurem Kali und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, indem man die Temperatur zuletzt bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhöht. Das kohlensaure Kali zersetzt das Doppelchlorid, es bildet sich Chlor-

kalium, und das Platin wird metallisch reducirt, während das Iridium als Sesquioxydul damit vermischt bleibt. Die Salze zieht man zuerst mit Wasser und darauf mit heifser Chlorwasserstoffsäure aus, und löst das zurückbleibende Pulver in verdünntem Königswasser auf, wobei das Iridiumsesquioxydul zurückbleibt. Wenn auf diesen Rückstand das verdünnte Königswasser nicht mehr wirkt, so wendet man ein anderes, concentrirteres an, zu dem man noch etwas Chlornatrium mischt; auf diese Weise gelangt man dahin, iridiumhaltiges Platin aufzulösen und das zurückbleibende Iridiumoxyd rein zu erhalten. Diese letztere Auflösung fällt man durch Chlorkalium, zersetzt den Niederschlag, wie das erste Mal, durch kohlensaures Kali, und zieht aus dem Rückstande das Platin auf die angegebene Weise aus. Die iridiumfreie Platinchlorid-Auflösung ist rein gelb, wie eine verdünnte Goldauflösung. Indessen darf man nicht vergessen, dass es ein Chlorplatin giebt, dessen Auflösung in Wasser dunkelbraun ist; diese Auflösung bildet sich aber nur dann, wenn man das Platinchlorid abdampft und gelinde erhitzt, wobei sich Chlor entwickelt, und sie kann nicht durch directe Auflösung eines Platinchlorürs erhalten werden. — In die gelbe, klare Auflösung giefst man eine Salmiaklösung; es bildet sich alsdann ein schön hellgelber Niederschlag, der ein Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorammonium ist und gewöhnlich *Platinsalmiak* genannt wird. Der aufgelöst bleibende Antheil dieses Doppelsalzes schlägt sich ebenfalls fast vollkommen nieder, wenn man Salmiak in der Flüssigkeit auflöst; wollte man aber letzteren sparen, so kann man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen und so das aufgelöst gewesene Salz in fester Form erhalten.

Döbereiner schreibt zur Reinigung des Platins vor, die Lösung des Erzes in Königswasser mit reinem, in Wasser angerührtem Kalkhydrat zu vermischen, anfangs bis zur Sättigung der überschüssigen Säure, und darauf in kleinen Portionen nach einander und unter fortwährendem Umrühren, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Dieses Verfahren gründet sich auf eine von John Herschel gemachte Entdeckung, dass Kalkhydrat im Dunkeln oder beim Feuerlicht nicht Platinoxyd niederschlägt, aber wohl die Oxyde der übrigen, das Platin begleitenden Metalle. Zur Zersetzung des Platinchlorids ist es erforderlich, dass man dasselbe mit Kalkhydrat gemengt

unmittelbar in den Sonnenschein stellt, wo sich dann allmälig Chlorcalcium und Platinoxyd bilden. Aber dieser Fällungsmethode bedient man sich hier nicht, sondern die gefällte Lösung wird filtrirt, indem man dabei das Tageslicht vermeidet, die aufgelöste Kalkerde darin mit Salzsäure gesättigt, und das Platin dann daraus mit Salmiak niedergeschlagen, wie schon oben angeführt wurde. Eine kleine Menge Palladium bleibt dabei in der Lösung zurück. Man kann auch das Platin daraus auf Zink niederschlagen und das Palladium dann mit Salpetersäure ausziehen. Aber die Schwierigkeit, ein absolut bleifreies, destillirtes Zink zu bekommen, macht diese Abscheidungsmethode weniger zuverlässig. Ich habe keine Gelegenheit gehabt zu prüfen, ob die übrigen Metalle vollständig und ohne Einmengung von Platin durch die Kalkerde niedergeschlagen werden; verhält sich dies aber so, so verdient dieses Verfahren vorzugsweise angewandt zu werden.

Der Platinsalmiak wird getrocknet und in einem Tiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt; dabei wird er zersetzt in metallisches Platin, welches zurückbleibt, und in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas, welche verflüchtigt werden. Die Einwirkung der Hitze darf aber nur langsam sein, weil sonst die Salmiakdämpfe etwas Platinchlorür mit fortreifsen, welches den sich sublimirenden Salmiak grünlich färbt.

Wenn es nicht darauf ankommt, absolut reines Platin zu erhalten, so schlägt man die Auflösung des Platinerzes sogleich mit Salmiak nieder, und auf diese Weise ist der gröfste Theil des im Handel vorkommenden Platins dargestellt. Dann enthält es aber stets Iridium, welches sich mit ihm vollständig in Königswasser auflöst, wovon man es jedoch durch das oben angegebene Verfahren reinigen kann. Nach Sobolewsky soll man jedoch ein fast iridiumfreies Platin erhalten können, wenn die Lösung, die mit Salmiak niedergeschlagen wird, einen grofsen Ueberschuss an Salzsäure enthält, worin sich dann der Iridiumsalmiak aufgelöst erhält.

Das aus dem Platinsalmiak erhaltene Platin bildet eine pulverige oder schwammige, wenig zusammenhängende, graue, glanzlose Masse, die durch Reiben leicht Metallglanz annimmt, und gewöhnlich *Platinschwamm* genannt zu werden pflegt. Das Platin ist so schwer schmelzbar, dass es selbst im stärksten Feuer der Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann.

Es besitzt aber die Eigenschaft, sich bei einer gewissen sehr hohen, aber noch weit unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu erweichen und gerade so wie das Eisen zusammenzusintern, so dass es sich schweifsen lässt. Daher kann man es, ohne es zu schmelzen, in eine dichte, zusammenhängende Masse bringen. Vermittelst einer Schraubenpresse presst man den reinen Platinschwamm kalt in einem eisernen Ringe zusammen, erhitzt den so erhaltenen Kuchen bis zur heftigen Weifsglühhitze, und bringt ihn noch weifsglühend wiederum unter die Presse; oder auch, man legt ihn auf einen Ambos in einen Ring, dessen innerer Durchmesser genau dem Durchmesser eines schweren Hammers entspricht. Anfangs erhebt man bei jedem Schlag den Hammer nur wenig, erhitzt dann von Neuem das Platin bis zum Weifsglühen, und schlägt es nachher mit gröfserer Kraft; so fährt man fort, bis es so zusammenhängend geworden ist, dass man es aus freier Hand weiter schmieden kann. Wollaston hatte eine noch einfachere Methode erfunden. aus der er aber ein Geheimniss machte, da er anfangs fast der Einzige war, welcher zum Behufe chemischer Geräthschaften das Platin verarbeitete; erst kurz vor seinem Tode hat er sie bekanut gemacht. Der Hauptsache nach besteht sie darin, dass man mit Wasser sehr fein zerriebenes Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, in nassem Zustande in einer metallenen Form mit der gröfsten Gewalt zusammenpresst, und die so zusammenhängend gewordene Mssse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weifsglühhitze aussetzt. Hierdurch schweifsen die kleinsten Theilchen so zusammen, dass sich das Stück nun unter dem Hammer bearbeiten lässt. Die Hauptsache hierbei ist, zu vermeiden, dass solche Theile von dem Metalle mitgenommen werden, die schon blank oder zusammengesintert sind, indem sich diese nicht recht gut mit der übrigen Masse zusammenschweifsen lassen. Man erhält allerdings ein zusammenhängendes Metall, welches sich schmieden und verarbeiten lässt, welches aber, wenn man es in Gestalt von ausgewalztem Blech stark glüht, eine unebene Oberfläche bekommt, und welches, wenn man es zu Tiegeln anwendet, auf der Aufsen- und Innenseite derselben mit kleinen aufgetriebenen Blasen an allen den Stellen angefüllt wird, wo der Zusammenhang un-

vollkommen war. Diese Fehlerhaftigkeit macht das Platin zum chemischen Gebrauche untauglich. Wollaston suchte dies zu beseitigen, und es glückte ihm auch vollkommen auf die Weise, dass er den Platinsalmiak in der dazu erforderlichen möglichst niedrigsten Temperatur zersetzte, den zurückbleibenden Platinschwamm zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser auskochte, und ihn dann in einem hölzernen Mörser mit hölzernem Pistill zu Pulver rieb, wobei alle Theile, die die geringste Spur von Metallglanz zeigten, mit aller Sorgfalt ausgelesen wurden.

Jacquelin hat die Bildung von zusammengeschweifsten Theilen dadurch zu vermeiden gesucht, dass er zur Fällung des Platinchlorids ein Gemenge von 1 Theil Chlorkalium und 1½ Theilen Salmiak anwendet, wodurch er ein Gemenge von dem Kaliumdoppelsalze mit dem Ammoniumdoppelsalze bekam, welches bei der Zersetzung im Glühen die kleinsten Theile des Metalls mit Chlorkalium umgeben zurücklässt. Die Zersetzung geschieht in einem vorher erhitzten Tiegel, in welchen man das Salz in kleinen Portionen nach einander einträgt, indem man die Zersetzung einer jeden Portion abwartet, ehe eine neue hineingeschüttet wird, und zuletzt wird die Masse 15 bis 20 Minuten lang durchgeglüht. Dann wird sie zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser ausgekocht und zusammengeschweifst.

Schon früher war es Jeanetty, einem Goldarbeiter zu Paris, gelungen, aus dem Platinerz ein schmiedbares Metall darzustellen, aus welchem er verschiedene chemische Geräthschaften verfertigte. Seine Methode bestand darin, dass er 3 Theile ausgesuchtes brasilianisches Platinerz mit 6 Theilen weifsem Arsenik (arseniger Säure) und 2 Thln. Pottasche zusammenschmolz. Eisen und Kupfer, die hierbei auf Kosten der arsenigen Säure oxydirt wurden, gingen in die Salzschlacke. Das Platin verband sich mit Arsenik, indem ein anderer Theil arseniger Säure, durch die vereinigte Verwandtschaft der Arseniksäure zum Kali und der des Arseniks zum Platin, in Arseniksäure und Metall zerfiel, so dass er unter dem geschmolzenen Salz einen Regulus von Arsenikplatin bekam. Diese Verbindung wurde nochmals mit arseniger Säure und Pottasche umgeschmolzen und zu einem dünnen Kuchen ausgegossen; durch Rösten wurde nachher das Arsenik ausgetrieben und

das Platin, mit der nöthigen Vorsicht, wiederholt gehämmert und geglüht, bis es dicht geworden war.

Das Platin, so wie es aus den Händen der Arbeiter kommt, ist sehr geschmeidig; es hat eine grauweifse Farbe, die zwischen der des Silbers und Zinns liegt. Wenn es frei von Iridium ist, lässt es sich, wie Gold und Silber, in sehr feinen Draht ziehen, und zu sehr dünnen Blättern ausschlagen. Das vollkommen reine Platin ist viel weicher als Silber und nimmt eine gute Politur an. Im gewöhnlichen Zustande, wo es ein wenig Iridium enthält, lässt es sich zu Draht von $\frac{1}{1940}$ Zoll Durchmesser ziehen, und dabei ist es dauerhafter und härter, so dass seine Härte die des Kupfers übersteigt, aber der des Eisens nachsteht. Auch macht diese natürliche Beimischung von Iridium, wenn sie nicht gewisse Grenzen überschreitet, das Platin viel stärker und anwendbarer. Nach Sickingen trägt ein Draht von 0,89 Linie Durchmesser ein Gewicht von 225 Pfund, ehe er reifst. Wollaston fand, dass Drähte von Platin, Gold und Eisen, durch ein und dasselbe Loch des Drahtzugs gezogen, also von gleicher Stärke, zum Zerreifsen die den Zahlen 590, 500 und 600 entsprechenden Gewichte bedürfen, woraus hervorgeht, dass Platin fast dieselbe Festigkeit wie Eisen besitzt. Die specifische Wärme des Platins ist nach Regnault = 0,03243, nach Dulong und Petit = 0,0314. Sie weicht bemerkenswerth von der specifischen Wärme des Iridiums ab, mit dem das Platin doch einerlei Atomgewicht hat. Aber dies scheint mit dem Umstande im Zusammenhange zu stehen, dass das Iridium durch Kunst nicht von demselben specif. Gewicht erhalten wird, wie das natürliche, was dagegen mit dem Platin der Fall ist. Das Platin ist der schwerste aller bis jetzt bekannten Körper. Sein specif. Gewicht variirt zwischen 21 und 22. Wollaston bestimmte es zu 21,53. Bei Wägung eines Würfels von einem Pfund, aus der Fabrik von Bréant zu Paris, fand ich das specif. Gewicht 21,45. Nach Klaproth ist es 21,74. — Wie schon erwähnt wurde, kann das Platin in keinem Schmelzofen in Fluss gebracht werden; aber es erweicht und ist dann schweifsbar. In der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme, oder in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt es. Bei einer gewissen Temperatur geräth es dabei in's Kochen und sprüht Funken umher, ähnlich dem verbrennenden Eisen, jedoch weit weniger glän-

zend. Lässt man Aether in einer Spirituslampe brennen und leitet in die Flamme Sauerstoffgas, so gelingt es, ziemlich starken Platindraht zu erbsengrofsen Kugeln zusammenzuschmelzen. Ziemlich oft findet man auf der Oberfläche der erkalteten Kugeln Tröpfchen eines farblosen Glases, was geschmolzene Kieselsäure ist, die von dem mit dem Platin verbunden gewesenen Kiesel herrührt.

Ich habe beim Iridium angeführt, dass das Platin zuweilen in natürlichen Krystallen vorkommt, die dem Hexaëder angehören, und dass es in mehreren seiner Verbindungen isomorph mit Iridium und mit Osmium ist. Es wird auf nassem Wege nur von Salzbildern oder von solchen Flüssigkeiten angegriffen, aus denen jene entwickelt werden können, z. B. von Königswasser. Auf trockenem Wege wird es von kaustischen Alkalien oxydirt, wenn sie zugleich mit der Luft in Berührung sind, und von Salpeter, wenn man es damit schmilzt. Das Vereinigungsstreben des Alkali's zum Platinoxyd vergröfsert das des Metalls zum Sauerstoff, so dass es sich oxydirt und das Oxyd sich in einer Temperatur erhält, worin das isolirte Oxyd Sauerstoff abgiebt und sich zu Metall reducirt.

Ich habe schon im ersten Bande, S. 111 und S. 157 der Eigenschaft des Platins erwähnt, katalytische Wirkungen auszuüben, und komme nun auf diesen Gegenstand wieder zurück. Die Gröfse dieses Vermögens beruht bis zu einem gewissen Grade auf dem Zustande von Vertheilung, in welchem sich das Platin befindet, so dass es um so stärker ist, je gröfser die Vertheilung des Metalls. Inzwischen dürfte es einem Theile nach auch von den allotropischen Verschiedenheiten des Metalls abhängen. Dem geschmiedeten Platin mangelt dieses Vermögen zwar nicht gänzlich, aber es ist in diesem bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenig wirksam. Dagegen hat es sein Maximum bei dem Platin erreicht, welches auf nassem Wege durch ein anderes Metall, z. B. durch Zink gefällt worden ist, so wie auch bei dem, welches zu harten Klumpen zusammengesintert ist. Zwischen diesen hält der Platinschwamm die Mitte, und derselbe besitzt diese Kraft um so stärker, je weniger stark er geglüht worden ist.

Katalytisch wirksames Platin kann auf mehrfache Weise hervorgebracht werden.

1. Man schmilzt 1 Theil Platin (selbst Platinerz) mit 2

Theilen Zink zusammen, und behandelt die erhaltene Legirung mit Schwefelsäure, welche mit Wasser verdünnt worden ist, wodurch sich das Zink auflöst und das Platin so zu sagen in Statu nascenti abgeschieden wird. Was Schwefelsäure nicht aufzulösen vermag, wird zuerst mit Salpetersäure und darauf mit einer Lauge von kaustischem Kali, und zuletzt mit Wasser ausgekocht. Es ist nach dem Trocknen ein dunkelgraues, nicht im mindesten metallisches Pulver.

2. Man übergiefst pulverisirtes kalihaltiges Platinoxyd mit Ameisensäure im Ueberschuss und digerirt so lange, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, worauf das Metall in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers zurückbleibt.

3. Man übergiefst Platinsalmiak oder Chlorplatinkalium mit verdünnter Salzsäure und legt reines Zink hinein. Das Platin wird dadurch ziemlich rasch reducirt. Hat man vorher das Salz sehr fein gerieben, so bekommt man ein noch feineres Pulver vom Metall. Es muss dann in der Wärme mit Salpetersäure behandelt werden, um es von Zink zu befreien.

4. Man fällt eine Lösung von Platinchlorid, mit Salzsäure sauer gemacht, durch hineingehängtes Zink, welches sich mit Platin überzieht, das von Zeit zu Zeit in Gestalt von grauen Massen abfällt, die auf ähnliche Weise von Zink befreit werden. Nach dem Trocknen bildet es öfters zusammenhängende Klumpen.

5. Unter allen Methoden, das Platin mit der vollsten katalytischen Kraft zu erhalten, ist, nach Liebig, die folgende die vorzüglichste: Man löst in der Wärme Platinchlorür in concentrirtem kaustischen Kali auf, und schüttet, während die Flüssigkeit noch heifs ist, allmälig unter Umrühren Alkohol hinzu, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwickelung verursachtes Aufbrausen entsteht, welches so heftig wird, dass man, wenn man nichts verlieren will, ein sehr geräumiges Gefäfs anwenden muss. Das Platin schlägt sich dabei als ein schwarzes Pulver nieder. Man giefst die Flüssigkeit ab und lässt den Niederschlag nach einander mit Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Kali, und endlich 4- oder 5mal mit Wasser kochen, um ihn von allen fremden Materien zu befreien. Wäre der Alkohol nicht vollständig entfernt gewesen, so würde das Pulver beim Austrocknen glühend werden und seine Eigenschaften verlieren. Nach dem Trocknen sieht es wie Lampenrufs aus, und

schmutzt ab; dennoch ist es nichts Anderes als höchst fein zertheiltes Platin; denn nach Liebig kann man es an der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Glühen erhitzen, ohne dass es weder einen Verlust erleidet, noch sonst eine Veränderung seiner charakteristischen Eigenschaften zeigt. Aber durch volle Glühhitze büfst es letztere ein, und bekommt metallisches Ansehen. In sauerstofffreiem Wasserstoffgas erhitzt, bildet es kein Wasser; unter dem Polirstahl giebt es grauen, metallisehen Strich, ähnlich dem des Platins. In Königswasser löst es sich leicht und ohne Rückstand auf.

Aufserdem erhält man verschiedene Verbindungen des Platins, welche dieselbe katalytische Kraft besitzen; z. B. wenn man schwefelsaures Platinoxyd oder Platinchlorür mit Alkohol kocht, so scheidet sich das Platin in Gestalt eines schwarzen erdigen Pulvers ab, welches aus Platin besteht, verbunden mit Kohlenwasserstoff (Elayl), von dem ich am Ende der Pflanzenchemie bei der Beschreibung der Zersetzungsproducte des Alkohols, wenn derselbe mit Platinsalzen behandelt wird, reden werde.

Die bis jetzt beobachteten Wirkungen des Platins als chemisches Agens sind in der Kürze folgende:

1. *Es absorbirt Gase*, gleichwie die Holzkohle, aber in einem weit gröfseren Verhältnisse, als diese. Das nach Liebig's Methode reducirte Platin soll in dieser Beziehung am wirksamsten sein. Die Gase vereinigen sich nicht chemisch mit dem Platin, sondern sie werden in dessen Zwischenräumen zusammengedrückt, oft mit einer sehr grofsen Kraft. Werden sie gleichzeitig durch Wärme und mit der Luftpumpe ausgezogen, so wird Luft, die man nachher hinzulässt, mit einer Wärmeentwickelung condensirt, welche so weit gehen kann, dass es in's Glühen kommt, wodurch der Kohlenwasserstoff, welchen das Platin enthält, verbrennt.

Döbereiner giebt an, dass 12 Gran mit Zink gefälltes Platin $\frac{1}{2}$ Cub. Zoll Wasserstoffgas absorbiren; aber das durch Ameisensäure reducirte saugt keinen Wasserstoff ein; dagegen absorbiren sie Sauerstoffgas in demselben Verhältnisse. Der Platinschwamm absorbirt sein 30- bis 40faches Volum Ammoniakgas; ist das Gas mit atmosphärischer Luft gemengt, so wird diese doch nicht mit eingesogen. Das mit Ammoniakgas gesättigte Platin hat, so lange das Ammoniak darin enthalten ist, nichts mehr von seiner katalytischen Kraft.

Das Platin absorbirt nach Versuchen von demselben Chemiker kein Stickgas aus der Luft, sondern nur Sauerstoffgas. Das nach Liebig's Methode bereitete soll sein 250faches Volum Sauerstoffgas absorbiren. Döbereiner berechnet nach dem specif. Gewicht des Platins, dass $\frac{1}{4}$ seines Volums Porosität ist, worin das Gas condensirt wird, welches sich also darin bis auf denselben Grad zusammengedrückt befinden würde, wie durch den Druck von 1000 Atmosphären. Für die Unsicherheit der Berechnung kann man wohl viel abziehen, und dennoch bleibt immer noch eine Verwunderung erregende grofse Condensationskraft übrig.

Es zeigt sich also, dass das Platin, gleichwie die Kohle, verschiedene Gase in verschiedenen Verhältnissen absorbirt. Es würde ohne Zweifel eine sehr verdienstvolle Arbeit sein, das Platin in dieser Beziehung ähnlich variirten Versuchen zu unterwerfen, wie dies mit der Kohle geschehen ist. Dabei verdient es auch geprüft zu werden, wie sich das Platin, welches nach verschiedenen Methoden bereitet worden ist, zu den Gasen verhält.

2. *Es bringt Verbindungen hervor.* Die Vereinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff ist schon beim Wasserstoff angeführt worden. Die Condensation von Sauerstoffgas kann allerdings daran Theil haben; aber Ermann fand, dass ein feiner, bis zu $+50^0$ erhitzter Platindraht die Gase mit einer Schnelligkeit vereinigt, dass der Draht bald glühend wird und die Gase entzündet werden, und Faraday fand, dass Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, wenn kaltes Platinblech darin eingeschlossen ist, allmälig ihr Volum vermindern durch Bildung von Wasser. Ueber die Anwendung dieser Eigenschaft des Platins zur Bestimmung des Gehalts an Sauerstoff der Luft, s. den Art. *Eudiometrie* im letzten Bande.

Dass schweflige Säure und Sauerstoffgas in einer gewissen erhöhten Temperatur durch Platin zu wasserfreier Schwefelsäure vereinigt werden, ist schon bei der Beschreibung dieser Säure im ersten Bande angegeben worden.

Wöhler mengte Korkfeile mit ein wenig Platinsalmiak und verkohlte das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Ein anderer Theil von der Korkfeile wurde auf dieselbe Weise, aber ohne Platin verkohlt. Die mit Platin gemengte Kohle entzündete sich in der Luft bei einer Temperatur, die weit

niedriger war als die, welche zur Entzündung der platinfreien Kohle erfordert wurde; und einmal an einem Punkte entzündet, fährt die platinhaltige Kohle fort wie Zunder zu glimmen, bis nur noch Platin übrig ist. Die platinfreie Kohle verlöschte bald wieder.

Tropft man Weinalkohol auf Pulver von katalytischem Platin, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach Essigsäure, und nach einigen Augenblicken wird das Platin glühend dadurch, dass die Bestandtheile des Alkohols zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Das kleinste Korn von diesem Platin, welches auf ein mit Alkohol getränktes Papier fällt, wird sogleich glühend und fährt damit so lange fort, als es von Alkoholdämpfen berührt wird. Giefst man eine dünne Schicht Alkohol auf eine Tasse und wirft Platin hinein, so dass sowohl das Metall als auch der Alkohol mit der Luft in Berührung ist, so wird Sauerstoffgas absorbirt, wodurch Acetylsäure, Acetal und Wasser gebildet werden, so lange als Materialien zu deren Bildung vorhanden sind. Wendet man Holzalkohol an, so werden statt dessen Ameisensäure und Wasser gebildet. Wirft man mit Sauerstoffgas gesättigtes Platin in Alkohol, so verwandelt es diesen in Acetylsäure, in so weit, als der condensirte Sauerstoff hinreicht. Wirft man es in Ameisensäure oder in Oxalsäure, so wird Kohlensäuregas entwickelt.

Nach Kuhlmann's Versuchen vermag der Platinschwamm bei $+ 300^{0}$ in einem Gemenge von feuchter atmosphärischer Luft mit Stickoxydgas oder mit Ammoniakgas oder mit Cyangas Salpetersäure hervorzubringen; der Wasserstoff in dem Ammoniak giebt Wasser und der Kohlenstoff in dem Cyan Kohlensäure.

3. *Es bewirkt Umsetzungen in bereits eingegangenen Verbindungen.* Nach Döbereiner bewirkt das Platin in einer Lösung von Salpeter, welche mit Kalihydrat und Alkohol gemengt worden ist, die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, durch Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols und der Salpetersäure, und ein Platinschwamm bringt in einem Gemenge von Stickoxydgas und Wasserstoffgas ohne Beihülfe von äufserer Wärme Ammoniak und Wasser hervor; in einem Gemenge von Cyangas mit Wasserstoffgas giebt er unter Beihülfe von äufserer Wärme Cyanammonium; in einem Gemenge von Stickoxydgas und Elaylgas (CH) bildet er kohlensaures Ammo-

niumoxyd, und in einem Gemenge von Stickoxydgas und Alkoholdämpfen, welche im Ueberschuss vorhanden sind, veranlasst er die Bildung von Cyanammonium, kohlensaurem Ammoniumoxyd, Elaylgas, Wasser und abgeschiedener Kohle.

4. *Es bewirkt die Trennung von bereits verbundenen Körpern,* wofür die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein schon bei diesem angeführter Beweis ist.

Diese Beispiele mögen genügen, um einen Begriff von der katalytischen Kraft des Platins zu geben, dessen Wirkungen gewiss noch nicht alle bekannt sind. Die Entdeckung dieses Vermögens geschah nicht auf einmal. Humphry Davy bemerkte 1821 das Vermögen eines Platindrahts, sich in einem Gemenge von Alkoholdämpfen und atmosphärischer Luft glühend zu erhalten, und wandte es zur Construction der nach ihm benannten Davy'schen Glühlampe an. Edmund Davy entdeckte 1823, dass der mit Alkohol aus schwefelsaurem Platinoxyd hervorgebrachte Niederschlag ohne äufsere Wärme durch Alkohol, wenn man ihn damit befeuchtet, glühend wird, und dass er den Alkohol in Acetylsäure verwandeln kann. Und 1827 machte Döbereiner die Entdeckung, dass Platinschwamm durch darauf geblasenes Wasserstoffgas glühend wird, so dass sich dieses dadurch zuletzt entzündet. Dass diese Eigenschaft auch anderen Körpern angehört, habe ich schon bei der Anführung der katalytischen Kraft im ersten Bande erwähnt, aber das Platin hat sie in einem ausgezeichneteren Grade, als andere Körper. Fast bis zu demselben Grade wird sie von Iridium und Osmium ausgeübt, in unbedeutend geringerem Grade von Palladium und Rhodium, aber von diesem macht die katalytische Kraft einen grofsen Sprung bis zu anderen Grundstoffen, z. B. Gold, Silber, Kohle.

Das Platin verliert diese Kraft allmälig in offener Luft. Die Ursache davon besteht nicht darin, dass die Kraft vergänglich ist, sondern sie wird allmälig auf Stoffe ausgeübt, die sich in der Luft befinden, und welche condensirt und umgesetzt werden, so dass das Metall dadurch einen dünnen, wiewohl meist nicht sichtbaren Ueberzug erhält, der seine unmittelbare Berührung mit der Luft verhindert. Sind diese Stoffe verbrennlich, so ist die katalytische Kraft leicht wieder hergestellt, wenn man die Stoffe durch gelindes Glühen wegbrennt. Sind sie aber auf diese Weise nicht völlig zu verflüchtigen, so

reicht das Glühen nicht hin. Man kocht dann das Platin zuerst mit Salpetersäure oder mit kaustischem Ammoniak, wäscht und trocknet es dann, worauf es die Kraft wieder bekommen hat.

Vor anderen, nachtheilig auf katalytisches Platin einwirkenden Stoffen, ist Salzsäure in Gasform oder in flüssiger Form am ausgezeichnetsten. Das in dem Platin condensirte Sauerstoffgas oxydirt den Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser und das Chlor überzieht das Metall mit Chlorür, wodurch seine Wirksamkeit ganz vernichtet wird. In diesem Falle wird die Kraft am besten wieder hergestellt, wenn man das Metall mit Schwefelsäure kocht, welche Salzsäure entwickelt und ein wenig Platinoxydul auflöst. Darauf wird die Säure mit Wasser ausgewaschen und das Platin mit ein wenig ammoniakhaltigem Wasser abgespült. Im Allgemeinen ist das Kochen mit Schwefelsäure ein sicheres Mittel, um die katalytische Kraft des Platins wieder herzustellen, durch welche Ursache es sie auch verloren haben mag.

Das Atomgewicht des Platins ist genau dasselbe, wie das des Iridiums, nämlich 1233,499. Das Platinatom wird mit Pt bezeichnet.

Platinoxyde. Mit Gewissheit sind nur zwei Oxydationsstufen vom Platin bekannt, nämlich das Platinoxydul und das Platinoxyd.

1. *Platinoxydul.* Man erhält es als ein schwarzes Pulver durch Digestion des Platinchlorürs mit kaustischem Kali. Das überschüssige Alkali löst einen Antheil des Oxyduls auf und bekommt davon eine grüne Farbe, die so tief werden kann, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht; durch Schwefelsäure kann das Oxydul aus dieser Auflösung niedergeschlagen werden. Das schwarze Pulver ist *Platinoxydulhydrat.* Beim Erhitzen giebt es zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und hinterlässt metallisches Platin. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, detonirt es schwach. Von Säuren wird es langsam zu Platinoxydulsalzen aufgelöst, deren Farbe bräunlich grün ist.

Nach Döbereiner wird wasserfreies Platinoxydul erhalten, wenn man Platinchlorid mit Kalkwasser mengt und dann dem unmittelbaren Sonnenlichte aussetzt, wodurch Platinoxyd niedergeschlagen wird, verbunden mit Kalkerde und mit Chlorplatin. Dieser Niederschlag wird in einem bedeckten Platintiegel geglüht, wodurch der Platinoxyd-Kalk in Platinoxydul-

Kalk und das Platinchlorid in Chlorcalcium und in Platinoxydul zersetzt wird. Nach dem Erkalten bleibt eine dunkle Masse zurück, woraus Wasser Chlorcalcium und darauf Salpetersäure Kalkerde auszieht. Das ausgewaschene Oxydul ist ein dunkles, violettes Pulver, welches in Sauerstoffsäuren unlöslich ist, mit Ausnahme von Oxalsäure, die aber nach langer Digestion wenig mehr als eine Spur davon auflöst.

Das Platinoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Platin	92,5 . .	1
Sauerstoff . . .	7,5 . .	1

Atomgewicht: 1333,499 = PtO oder $\dot{P}t$.

2. *Platinoxyd.* Es ist schwierig, dieses Oxyd in völlig isolirtem Zustande zu erhalten; denn wendet man bei der Zersetzung des Platinchlorids mit Alkali nicht einen Ueberschuss des letzteren an, so erhält man gewöhnlich ein basisches Salz; herrscht aber das Alkali vor, so bildet sich eine Verbindung desselben mit dem Oxyd. Reiner erhält man es, wenn man die wässerige Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzt, wobei sich schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Platinoxyd bilden, aus welchem letzteren man die Hälfte des Platinoxyds mit kaustischem Natron niederschlagen kann. Setzt man mehr Alkali hinzu, so schlägt sich ein, beim Trocknen weifs werdendes, basisches Salz nieder. Jener Niederschlag ist *Platinoxydhydrat;* es ist röthlich braun, voluminös, völlig ähnlich dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen, ohne dass aber seine Farbe viel dunkler wird. In einem Destillationsgefäfse erhitzt, verliert es zuerst sein Wasser und wird schwarz, darauf den Sauerstoff und hinterlässt metallisches Platin.

Wittstein schreibt vor, das Platinoxyd aus der von Schwefelsäure befreiten Lösung von salpetersaurem Platinoxyd durch kohlensauren Kalk niederzuschlagen, den Niederschlag, welcher kalkhaltig ist, mit Essigsäure zu digeriren, um die Kalkerde daraus abzuscheiden, und ihn dann mit verdünnter Essigsäure so lange zu waschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Oxalsäure getrübt wird. Der Rückstand ist ein umbrabraunes Pulver, welches beim Erhitzen mit Explosion zersetzt wird und welches also Essigsäure enthalten hat.

Döbereiner vermischt Platinchlorid mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, verdunstet bis zur Trockne und erhitzt das Gemenge gelinde, worauf man daraus Chlornatrium und den Ueberschuss an kohlensaurem Natron gehörig mit Wasser auszieht. Dabei bleibt eine Verbindung ungelöst zurück, welche aus 1 Atom Natron, 3 Atomen Platinoxyd und 6 Atomen Wasser besteht, und aus welcher das Natron durch Salpetersäure ausgezogen werden kann, ohne dass das Oxyd von der Salpetersäure aufgelöst wird.

Das Platinoxyd verbindet sich mit den Säuren und bildet damit besondere Sauerstoffsalze, die gelb oder roth sind; nur wenige davon sind untersucht. Ferner hat es zu den Basen entschiedene Verwandtschaft, und bildet mit den Alkalien, den alkalischen und den eigentlichen Erden, so wie mit mehreren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Um die Verbindung des Platinoxyds mit Kali darzustellen, vermischt man das Kalium-Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Kalihydrat, befeuchtet das Gemenge ein wenig, so dass die Masse beim Erhitzen schmilzt, und erhitzt sie allmälig bis zum dunklen Rothglühen. Nach dem Erkalten ist sie zinnoberroth. Das überschüssige Alkali und das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus, worin sich nur Spuren von Oxyd auflösen, und wäscht den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Die so erhaltene Verbindung sieht wie Rost aus. Beim Auswaschen geht sie leicht durch das Filtrum, indem sie mit reinem Wasser eine gelbliche Milch bildet; der gröfste Theil bleibt jedoch auf dem Filtrum. Sie enthält 7 Procent Kali, welches sich nicht mit Wasser auswaschen lässt. In Chlorwasserstoffsäure löst sie sich langsam, aber vollständig auf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure scheint sie nicht aufgelöst werden zu können; die Säuren ziehen aber das Alkali aus, welches durch eine gewisse Menge der angewandten Säure ersetzt wird. Erhitzt man die Verbindung in Destillationsgefäfsen bis zum anfangenden Glühen, so verliert sie die Hälfte ihres Sauerstoffs, und hinterlässt eine dunkelgefärbte Verbindung von Kali mit Platinoxydul. Mit brennbaren Körpern detonirt sie heftig.

Die Verbindung des Platinoxyds mit dem Ammoniak ist explodirend und wird *Knallplatin* genannt. Sie ist von Ed. Davy entdeckt worden, und wird auf folgende Art dargestellt: Man löst schwefelsaures Platinoxyd in Wasser auf, und schlägt

es durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag ist ein basisches Doppelsalz, welches man durch Digestion mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat zersetzt; die Verbindung des Platinoxyds mit Ammoniak bleibt alsdann rein zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie ein dunkelbraunes Pulver, welches erst bei + 214° explodirt, aber mit derselben Heftigkeit, wie das Knallgold. Sie explodirt aber weder durch den elektrischen Funken, noch durch Stofs. Sie absorbirt nicht das Ammoniakgas. Von Schwefelsäure wird sie mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst; Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. In Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt sie sich nach und nach in Platinsalmiak.

Das Platinoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Platin	86,05 . .	1
Sauerstoff . .	13,95 . .	2

Atomgewicht: 1433,499 = PtO^2 oder $\ddot{P}t$.

In den Abschnitten vom Osmium und vom Iridium haben wir eine intermediäre Oxydationsstufe kennen gelernt, welche zwischen dem Oxydul und dem Oxyd des Osmiums, und dem Oxydul und Oxyd des Iridiums liegt. Es ist natürlich zu vermuthen, dass auch das Platin ein *Sesquioxydul* habe. Nach Ed. Davy's Angabe bleibt, bei der Zersetzung des Knallplatins durch kochende Salpetersäure, ein Platinoxyd zurück, dessen Zusammensetzung einem solchen intermediären Oxyd entspräche. Wenn man Platin lange und stark mit Kalihydrat oder Salpeter glüht, so erhält man ein grünlich gelbes Oxyd, aus welchem man bis zu einem gewissen Grade das Kali auswaschen kann. Dieses Oxyd ist aber selten frei von metallischem Platin, welches beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Unterwirft man die Verbindung von Platinoxyd und Kali einem erneuerten und starken Glühen mit Kalihydrat, so erhält man ein viel dunkler gefärbtes Platinoxyd-Kali, welches sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig in erwärmter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Mit Chlorkalium vermischt, giebt die Auflösung zuerst viel Kalium-Platinchlorid, und alsdann nach dem Abdampfen ein rothes prismatisches Salz, welches Kalium-Platinchlorür ist. Offenbar also enthält das erhaltene Oxyd mehr Sauerstoff, als das Platinoxydul, und

weniger, als das Platinoxyd; allein bei den Analysen, die ich versuchte, konnte ich das Platinchlorür niemals in einer bestimmten und unveränderlichen Proportion zum Platinchlorid finden; stets sah ich, dass sich das Ganze wie ein unbestimmtes Gemenge von Platinoxydul und Platinoxyd verhielt. Das Vorhandensein eines Platinsesquioxyduls ist also noch zweifelhaft.

Platin und Wasserstoff. Es ist nicht ganz entschieden, ob sich das Platin mit Wasserstoff verbinden könne; indessen scheint es durch die Körper, die man durch folgende Processe erhält, wahrscheinlich zu werden: Man schlägt durch Ammoniak ein Gemenge von Platinchlorid und Eisenchlorid nieder, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn und reducirt ihn bei anfangender Glühhitze in einem Strome von Wasserstoffgas. Das reducirte Metall wird sogleich in Chlorwasserstoffsäure geworfen; nachdem sich das Eisen beim Digeriren aufgelöst hat, bleibt ein schwarzer, nicht metallisch aussehender Körper zurück. Nach dem Trocknen in Berührung mit Alkohol gebracht, wird er nicht glühend; erhitzt man ihn aber für sich, so fängt er noch weit unter dem Glühen Feuer und detonirt schwach, indem er umhergeworfen wird. In verschlossenen Gefäfsen zersetzt er sich ohne Detonation. Boussingault hat diese Verbindung untersucht und gefunden, dass sie durch Erhitzen in Sauerstoffgas 1,19 Procent von ihrem Gewicht Wassers hervorbringt, und dass sie also nicht mehr als 0,132 von 1 Procent Wasserstoff enthält, was wohl eher für absorbirtes und comprimirtes Wasserstoffgas zu halten sein möchte. Dagegen fand er darin 20 Procent Eisen, welches die Salzsäure nicht ausgezogen hatte, was wohl daher gekommen ist, dass sie entweder zu kurze Zeit darauf angewandt worden oder dass sie zu wenig concentrirt gewesen war. Döbereiner vermuthet, dass sie absorbirtes Sauerstoffgas enthalte, welches beim Erhitzen augenblicklich einen geringen, darin chemisch gebundenen Wasserstoffgehalt oxydire, und dadurch die Explosion verursache. Diese Verbindung erfordert jedoch eine neue Untersuchung; der so geringe Wasserstoffgehalt darin, welchen Boussingault's Versuche ausweisen, kann leicht eine Folge davon sein, dass das Platin noch gröfstentheils mit Eisen verbunden war.

Schmilzt man Platin mit Kalium zusammen und behandelt

die Legirung mit Wasser, welches das Kalium oxydirt und auflöst, so scheidet sich das Platin in schwarzen Schuppen ab. Diese Substanz verhält sich analog der vorhergehenden Verbindung, und wurde von Humphry Davy als ein Wasserstoff-Platin betrachtet.

Schwefelplatin. Das Platin vereinigt sich auf trockenem und auf nassem Wege mit dem Schwefel. Erhitzt man sehr fein zertheiltes Platin in Schwefelgas, so geht die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich; selten aber ist die Verbindung gesättigt. Sie ist grau und metallisch glänzend. Wir kennen vom Platin nur zwei Schwefelungsstufen:

1. *Platinsulfuret.* Um es zu erhalten, reibt man Platinsalmiak genau mit Schwefel zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Retorte, bis aller Salmiak und überschüssige Schwefel ausgetrieben ist. Das zurückbleibende Schwefelplatin ist grau und metallisch, ähnlich dem reinen Platin. Auf nassem Wege erhält man es durch Zersetzung des Platinchlorürs mit einem Sulfhydrat. Nach dem Auswaschen kann es ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und das Platin bleibt zurück. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Platin	85,98 . .	1
Schwefel . . .	14,02 . .	1

Atomgewicht 1434,664 = PtS oder $\acute{P}t$.

2. *Platinbisulfuret.* Man löst Platinchlorid in Wasser und lässt die Auflösung tropfenweise in ein Sulfhydrat fallen; oder man zersetzt eine Auflösung von Natrium-Platinchlorid durch Schwefelwasserstoffgas. (Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine gewöhnliche Platinauflösung, so bildet sich ein Niederschlag, der beim Erhitzen partiell detonirt.) Das Bisulfuret ist dunkelbraun und wird nach dem Trocknen schwarz. Lässt man es an der Luft trocknen, so oxydirt sich ein Theil seines Schwefels zu Schwefelsäure, und es entsteht eine so grofse Menge von letzterer, dass das Sulfuret feucht bleibt, und das Papier, worauf man es trocknen will, von Schwefelsäure verkohlt wird. Beim Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure erleidet es keine Veränderung. Bei der Destillation verliert es in anfangender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels, und verwandelt sich in Platinsulfuret. — Bringt man, nach

Döbereiner's Angabe, lufttrockenes Platinbisulfuret in Kohlenoxydgas, so wird dieses zersetzt; es verbindet sich die Hälfte des Kohlenstoffs mit dem Schwefelplatin und das Gas verwandelt sich, indem es sich um die Hälfte seines Volumens vermindert, in Kohlensäuregas.

Aus Platinchlorid wird, wenn man es in Alkohol auflöst und die Lösung mit Kohlensulfid vermischt, auf dieselbe Weise und unter Beobachtung derselben Umstände wie beim Iridium, ein Schwefelplatin erhalten, welches aus der Flüssigkeit gelatinirt. Nach dem Auskochen und Trocknen im luftleeren Raume ist es grauschwarz, ein Leiter für EE, hat 7,224 specifisches Gewicht, und wird rasch sauer in der Luft. Es wird nicht von Alkalien angegriffen, auch nicht von Salpetersäure von 1,12 specifischem Gewicht, aber durch rauchende Salpetersäure wird es in schwefelsaures Platinoxyd verwandelt. Lässt man es in der Luft sauer werden, so bleibt Platinsulfuret übrig, welches das Vermögen besitzt, Alkohol in Acetylsäure zu verwandeln, aber es wird nicht glühend durch Alkoholdämpfe.

Die beiden Verbindungen des Platins mit Schwefel sind Schwefelbasen, doch verbindet sich das Bisulfuret auch mit elektropositiveren Schwefelbasen, woher es kommt, dass es sich, wiewohl in geringer Menge, in den kaustischen und kohlensauren Alkalien, so wie in den Sulfhydraten und alkalischen Schwefelbasen, auflöst. Die Auflösungen sind dunkelbraun, und bei Zusatz einer Säure schlägt sich das Bisulfuret mit kastanienbrauner Farbe nieder. Das Bisulfuret löst sich mit Hülfe der Wärme in concentrirter Salpetersäure auf und verwandelt sich in schwefelsaures Platinoxyd. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Platin	75,41	1
Schwefel. . . .	24,59	2

Atomgewicht 1635,829 = PtS^2 oder $\overset{''}{Pt}$.

Phosphorplatin. Mit Phosphor verbindet sich das Platin leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platintiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und zufällig Kohle hineinfällt. Das Phosphorplatin ist silberweifs, hart, krystallinisch im Bruche und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, dass man Platin mit Phosphor im Maximum verbunden erhalte, wenn

Platinsalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und dass man dieselbe Verbindung im Minimum bekomme, wenn das Platin als Pulver, mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Falle würde es 30, und im letzteren 17,5 Proc. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden. Er glaubt gefunden zu haben, dass die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatins cubisch sei. Pelletier schlug vor, bei der Bearbeitung des Platins den Phosphor in der Art anzuwenden, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Kohlenplatin. Das Platin hat eine grofse Neigung sich mit Kohlenstoff zu vereinigen. Lässt man beim Erhitzen der Platintiegel über einer einfachen Spirituslampe das Metall mit dem Innern der Flamme in Berührung kommen, so setzt sich an der Aufsenseite der Tiegel ein Rufs an, von dem jedes Partikel Platin enthält, welches nach der Verbrennung des Rufses zurückbleibt. Lässt man den Rufs an dem Tiegel verbrennen, so findet man ihn darauf mit einem grauen Pulver überzogen, so weit als der Rufs reichte. Dieses Pulver ist Platin, nach dessen Abwaschen sich die darunter befindliche Fläche des Tiegels angefressen zeigt.

Zeise hat eine Verbindung des Platins mit Kohlenstoff in einem bestimmten Verhältnisse hervorgebracht, welche erhalten wird, wenn man Oenyloxyd-Platinchlorür (eine Verbindung, die in der Pflanzenchemie unter den Producten der trockenen Destillation beschrieben werden soll) in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, wobei das Kohlenplatin in der Retorte zurückbleibt. Es ist ein rufsschwarzes Pulver, welches abfärbt. Beim gelinden Erhitzen in der Luft verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlensäure, während von dem Gewicht der angewandten Verbindung 88,88 Procent pulverförmigen Platins zurückbleiben. Königswasser löst das Platin daraus auf und lässt den Kohlenstoff zurück in dem veränderten Zustande, worin ihn Salpetersäure gewöhnlich versetzt. Die Zusammensetzung des Kohlenplatins kann durch PtC^2 ausgedrückt werden.

Eine ähnliche Verbindung scheint auf nassem Wege zu entstehen, wenn man eine Lösung von Weinsäure mit Platinchlorid vermischt und kocht, wodurch sich das Kohlenplatin niederschlägt.

Borplatin. Borplatin soll, nach Collet Descotils, erhalten werden, wenn Platin mit Borax und Kohle zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung ist hart, spröde und etwas krystallinisch, und giebt beim Auflösen in Königswasser Borsäure.

Kieselplatin. Collet Descotils fand, dass ein Gemenge von Platin und Kohlenpulver in einem hessischen Tiegel bei gutem Gebläsefeuer geschmolzen werden kann, und er hielt dies für geschmolzenes Kohlenplatin. Dies veranlasste einige Versuche von mir, das vermuthete Kohlenplatin zur Bereitung von geschmeidigem Platin anzuwenden, nach denselben Operations-Methoden, wie bei dem Eisen-Process; aber das geschmolzene Platin blieb unveränderlich, selbst bei lange fortgesetztem Weifsglühen. Nachher zeigte Boussingault, dass das so erhaltene geschmolzene Platin Kieselplatin ist. Das Platin vereinigt sich mit Kohlenstoff, aber in Berührung mit dem Tiegel wird die Kieselsäure durch den Kohlenstoff darin reducirt, wodurch ein schmelzbares Kieselplatin entsteht. Man erhält es sehr leicht durch ein einstündiges Gebläsefeuer. Es ist vollkommen ungeschmeidig und hat einen körnigen Bruch. Sein specifisches Gewicht ist ungefähr = 18,0 oder darunter, in dem Mafse, wie der Kieselgehalt gröfser wird. Es löst sich sehr schwierig in Königswasser, weil es sich darin mit einer sehr dichten Kieselkruste überzieht, die den Zutritt der Säure verhindert. Man muss es von Zeit zu Zeit herausnehmen und die Kieselkruste davon mechanisch entfernen.

Platinlegirungen. Das Platin verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. In richtigen Proportionen damit gemengt, verbindet es sich mit mehreren derselben mit einer oft sehr intensiven Feuererscheinung. Fox fand, dass bei Zusammenschmelzung von Platin mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei die Masse sich zum völligen Glühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platin zusammengerollt und an dem einen Ende zum Glühen gebracht, so erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so dass sie umhergeworfen wird.

Das Platin hat grofse Verwandtschaft zum *Kalium*, welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, so werden, wie oben erwähnt ist, kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platin mit Wasserstoff sind.

Platin, so wie es durch Zersetzung des Platinsalmiaks erhalten wird, verbindet sich mit *Arsenik* unter Feuererscheinung und schmilzt. Von 1 Theil Platin, mit 1 Theil Arsenik zusammengeschmolzen, erhält man $1^1/_3$ Thl. Arsenikplatin.

Mit *Molybdän* giebt das Platin, zu gleichen Theilen, eine hellgraue, spröde, metallglänzende und im Bruche dichte Masse. 1 Thl. Platin mit 4 Thln. Molybdän wird blaugrau, hart, spröde und körnig im Bruche.

Mit *Wolfram* erhält man eine spröde, graue Metallmasse.

Mit *Antimon* giebt Platin eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der gröfste Theil des Antimons im Feuer weggebrannt werden kann. Fox hat vorgeschlagen, das Platin dadurch in dichten Zustand zu bringen, dass man es mit Antimon zusammenschmilzt, dieses letztere alsdann, wie beim Golde erwähnt wurde, durch Rösten wieder austreibt, und die zurückbleibende Platinmasse zusammenschmiedet.

Die Legirung von Platin mit *Iridium* ist vollkommen geschmeidig, wenn die Menge des letzteren höchstens nur einige Procent beträgt; dieses Gemisch ist viel härter, als das reine Platin, und widersteht viel besser der Wirkung des Feuers und der Reagentien. Es eignet sich ganz vorzüglich zu chemischen Geräthschaften. Ein gröfserer Iridium-Gehalt macht das Platin brüchig, so, dass es bei der Bearbeitung mit dem Hammer reifst, und eine Legirung aus gleichen Theilen der Metalle ist ganz spröde, lässt sich aber zu einer Masse zusammenschweifsen.

Mit *Zink* schmilzt das Platin zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemische zusammen, welches so spröde ist, dass es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden.

Zinn giebt mit Platin ein hartes, sprödes und grobkörniges Gemisch. Ein geringer Zusatz von Platin ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern.

Platin verbindet sich sehr leicht mit dem *Blei;* man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platintiegel zu giefsen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf.

Mit *Wismuth* kann es auch zusammengeschmolzen werden; durch Saigerung kann man einen Theil des Wismuths wieder abscheiden.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Platin leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $^1/_{26}$ Platin giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemisch ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Nach einer Angabe von Clarke geben gleiche Theile Kupfer und Platin ein goldgelbes, geschmeidiges Gemisch. Von 7 Theilen Platin, 16 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink erhielt Cooper ein goldgelbes Metallgemisch (S. bei Zink).

Mit gleichen Theilen *Nickel* giebt Platin eine schmelzbare, blassgelbe Legirung, welche starke Politur annimmt und die Eigenschaft des Nickels, dem Magnete zu folgen, beibehält. Mit *Kobalt* giebt es ebenfalls eine schmelzbare Verbindung.

Das geschmiedete Platin wird nicht von *Quecksilber* angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Ammonium-Doppelsalzes zurückbleibende verbindet sich bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgam ist butterähnlich, zähe und wird allmälig härter. Nach Abdestillirung des Quecksilbers in einer Temperatur, die nicht völlig bis zum Glühen geht, bleibt eine aufgequollene, poröse Masse zurück, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt, aus dem ohne Glühen noch mehr Quecksilber ausgetrieben werden kann. Wird dieses Pulver dann mit Salpetersäure von 1,21 specifischem Gewicht gekocht, so lange sie noch etwas daraus aufzulösen vermag, so hält das übrig gebliebene Pulver nach Böttger noch 7 bis 8 Proc. Quecksilber zurück, welches aber dem Platin nicht hinderlich ist, glühend zu werden, wenn Wasserstoffgas in der Luft darauf strömt, und Alkohol in Acetylsäure zu verwandeln. Das Quecksilber kann durch anhaltendes strenges Glühen daraus ausgetrieben werden. Behandelt man das frisch bereitete Amalgam sogleich mit Salpetersäure, so erhält man nach demselben Chemiker ein Platinpulver ungelöst, welches diese Eigenschaft nicht besitzt.

Mit *Silber* schmilzt das Platin zu einem schwerflüssigen Gemische, das die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und durch Saigerung zum Theil zersetzt werden

kann. Ein geringer Zusatz von Platin giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 Procent macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weifsen Farbe. Wenn die Einmischung von Platin mehr als 5 Procent ausmacht, so treibt das Silber bei der Cupellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platin und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, so ist Platin immer in der Auflösung in dem Grade enthalten, dass man diese Eigenschaft benutzen kann, um platinhaltiges Gold zu scheiden; man schmilzt es mit Silber zusammen, worauf sich das Platin mit dem Silber in Salpetersäure auflöst.

Die Unveränderlichkeit des Platins im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den meisten Säuren, seine Eigenschaft, in geschmiedetem Zustande nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefäfsen und zu verschiedenen chemischen Geräthschaften, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Es ist etwas theuer, jedoch weit weniger als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von 4½mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man in Platingefäfsen arbeitet, muss man, um sie unbeschädigt zu erhalten, Folgendes beachten: *a*) dass man Mischungen, die Chlor entwickeln können, nicht darin behandelt; *b*) dass man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c*) dass man darin keine solche Mischungen glüht, worin ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn die Metalle verbinden sich dann mit dem Platin, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platin mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d*) dass man beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weifsglühen kommen lässt, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem weifsglühenden Platin, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindes Glühen und Be-

handlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, so hat doch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, dass man ihn als verdorben ansehen kann; *e*) dass man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen lässt, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Kiesel verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre im Gebrauch gewesen ist, fängt er an, spröde zu werden, und bekommt Risse.

Risse in Platintiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht zu stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in das Platin hinein, und der Riss öffnet sich leicht wieder. Um Risse und Löcher auszubessern, kann man, nach dem Vorschlage von Marx, die Eigenschaft des Platins, zu schweifsen, benutzen. Man nagelt über den Riss oder das Loch einen kleinen Platinstreifen, nachdem man die Oberfläche sowohl des letzteren als des Tiegels wohl gereinigt hat, erhitzt dann den Tiegel bis zum Weifsglühen und hämmert die Stelle gelinde, jedoch so, dass keine Formveränderung entsteht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Platinstreifen vollkommen festgeschweifst.

Das meiste Platin wird zu den grofsen Destillationsgefäfsen, in welchen in den Schwefelsäure-Fabriken die Schwefelsäure concentrirt wird, so wie zu grofsen Auflösungsgefäfsen bei einer Art der Silberscheidung verarbeitet. In Russland wird daraus eine courante Münze geprägt. Auch hat man angefangen, kupferne Kochgefäfse mit Platin zu plattiren. Cooper hat gezeigt, dass der Niederschlag, den man aus einer Platinauflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimation des mitgefällten Quecksilberchlorürs, mit gewöhnlichem Strafs oder Fluss das reinste schwarze Email giebt. Der Platinschwamm wird jetzt ziemlich allgemein bei den Wasserstoffgas-Zündmaschinen zum Anzünden des Gases gebraucht. Damit er sein Zündvermögen behalte, muss er gut vor Staub und gewissen Ausdünstungen, namentlich Ammoniakdämpfen, verwahrt werden, indem er dadurch sehr bald seine zündende Kraft verliert, die endlich nur für einige Stunden durch Glühen wieder herzustellen ist. Die beste Methode, den Platinschwamm zu diesem Zwecke anzuwenden, besteht darin, dass man kleine Pinsel aus Asbest-

fasern macht, an denen die Fasern am Ende divergiren. Diese Pinsel taucht man in Wasser, überstreut sie mit feingeriebenem Platinsalmiak, und erhitzt sie nach dem Trocknen bis zur Reduction des Platins. Die hervorstehenden Asbestfasern sind nun mit Platinpulver umkleidet und so schwache Leiter für die Wärme, dass sogleich bei der ersten Berührung mit dem Wasserstoffgase die Hitze so grofs wird, dass sich das Gas entzündet.

Ammoniak und Ammoniumoxyd, gepaart mit Platinverbindungen.

Das Platin besitzt die Eigenschaft, sich theils als Metall und theils als Chlorür mit Amid zu vereinigen und in Verbindung damit der Paarling zu werden sowohl für Ammoniak, als auch für Ammonium und für Ammoniumoxyd, mit denen es dann in Verbindungen eintritt, ohne dass es sich auf den für die Abscheidung des Platins gewöhnlichen Wegen frei machen lässt. Die eine von diesen Verbindungen, welche aus Ammoniumoxyd und Platinchlorür-Amid besteht, wurde 1838 in Liebig's Laboratorium von Gros, und die andere, welche aus Ammoniumoxyd und Platin-Amid besteht, 1840 von Reiset entdeckt. Man hat sie, in Ermangelung besserer Namen, die Gros'sche und die Reiset'sche Base genannt.

Gros' Basis. Platinchlorüramid-Ammoniumoxyd, konnte noch nicht für sich dargestellt werden, sondern wird nur in Verbindung mit Sauerstoffsäuren oder mit Salzbildern in Gestalt von Salzen erhalten. Sie entsteht, wenn man eine grün gefärbte Verbindung von 1 Atom Platinchlorür und 1 Aequivalent Ammoniak, welche Platinchlorür-Ammoniak genannt wird, und deren Bereitung und Eigenschaften bei den Platinsalzen ausführlicher angegeben werden sollen, mit Salpetersäure übergiefst und damit gelinde digerirt. Die Säure wird anfangs braun, aber bei fortgesetzter Digestion wird das grüne Pulver weifs. Dann hat die Veränderung stattgefunden, und man unterbricht die Einwirkung der Säure dann, weil, wenn sie nun noch fortdauert, das Pulver durch sich bildenden Platinsalmiak gelb werden würde.

Das weifse Pulver ist ein Gemenge von dem salpetersauren Salz der neu gebildeten Base, welches in Salpetersäure unauflöslich ist, und von reducirtem Platin. Reines Wasser

löst daraus das Salz auf und lässt das Platin zurück. Nach den Analysen, die Gros von mehreren Salzen dieser Basis angestellt hat, besteht sie aus:

	Procente.	Atome.
Wasserstoff	3,39	12
Stickstoff	16,09	4
Platin	55,93	1
Chlor	20,06	2
Sauerstoff	4,53	1

oder aus:

1 Atom Platinchlorür . = Pt + 2 Cl
1 Atom Amid = 4 H + 2 N
1 Atom Ammoniumoxyd = 8 H + 2 N + O
= 12 H + 4 N + Pt + 2 Cl + O.

Atomgewicht 2205,103 = $NH^2PtCl + NH^4$. Bei ihrer Vereinigung mit Wasserstoffsäuren nimmt der Wasserstoff derselben, wie gewöhnlich, den Sauerstoff aus dem Ammoniumoxyd weg, während sich der Salzbilder mit dem Ammonium vereinigt.

Die Bildung dieser Basis geschieht auf folgende Weise: Das Platinchlorür-Ammoniak besteht aus $NH^3 + PtCl$. Zur Bildung von 1 Atom der neuen Basis werden 2 Atome davon verbraucht. Aus dem einen davon wird das Platin reducirt abgeschieden und das Chloräquivalent darin vereinigt sich mit 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem darin enthaltenen Ammoniak, von dem dann 1 Aequivalent Amid übrig bleibt, welches mit dem zweiten Atom Platinchlorür-Ammoniak zusammentritt, während das Ammoniak in diesem durch Einwirkung der Säure in Ammoniumoxyd verwandelt wird, gepaart mit dem Platinchlorüramid, welches ihm bei seiner Vereinigung mit der Salpetersäure folgt. Die hierbei sich bildende Salzsäure ist die Ursache, weshalb durch eine zu lange fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure, mit der dann die Salzsäure zu einem schwachen Königswasser gemengt ist, das neugebildete Salz wiederum zerstört und in Platinsalmiak verwandelt wird.

Diese Basis kann wahrscheinlich für sich existiren und sie ist dann in Wasser löslich. Denn wenn eine Lösung von einem ihrer Salze mit kaustischem Kali oder Kalk gemengt wird, so vereinigt sich die Säure mit der stärkeren Basis, und es wird kein Ammoniak frei. Kocht man aber das Gemenge, so entwickelt sich in Folge der Zersetzung der Basis Ammoniak,

während sich die stärkere Basis auf Kosten des Platinchlorürs in Chlorür verwandelt, worauf die filtrirte Lösung durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen wird, was vorher nicht stattfindet. Sie wird sich gewiss darstellen lassen, wenn man geeignete Methoden dazu anwendet. Die bis jetzt untersuchten Salze dieser Basis werde ich unter den gepaarten Ammoniumoxydsalzen beschreiben.

Reiset's Basis, Platinamid-Ammoniumoxyd. Sie lässt sich isolirt darstellen. Man kocht Platinchlorür-Ammoniak (oder nach Kane selbst Platinchlorid) mit kaustischem Ammoniak, von dem von Zeit zu Zeit neue Quantitäten zugesetzt werden müssen, und fährt damit fort, bis sich alles aufgelöst hat, was ein lange fortgesetztes Sieden erfordert. Die Lösung enthält dann die Chlorverbindung der neuen Basis, welche abgeschieden werden kann, entweder durch Verdunstung und Krystallisation des Salzes, oder noch schneller durch Vermischung der Lösung mit Alkohol, welcher das Salz daraus niederschlägt. Man wäscht es dann mit Alkohol, löst es in Wasser wieder auf, und vermischt diese Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, so lange dadurch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, worauf die Lösung das schwefelsaure Salz der Basis aufgelöst enthält. Die Lösung wird dann mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so lange sich noch schwefelsaurer Baryt bildet, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und in gelinder Wärme oder am besten im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, weil sie Kohlensäure anzieht, wenn die Luft Zutritt hat. Zuletzt schiefsen daraus kleine prismatische Krystalle an, welche keinen Geruch haben, aber scharf kaustisch alkalisch schmecken, so dass sie in dieser Beziehung mit den feuerbeständigen kaustischen Alkalien verglichen werden können. Durch Paarung mit dem Platinamid werden die Bestandtheile des Ammoniumoxyds mit einer solchen Kraft zusammengehalten, dass es Siedhitze verträgt, ohne dass sich Ammoniak bildet, d. h. ohne dass jenes in Wasser und Ammoniak zersetzt wird; und da der Paarling kein Chlor enthält, so wirken auch nicht kaustische Alkalien im Sieden zersetzend darauf ein. Sie vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen, und bildet mit verschiedenen Säuren, z. B. mit Kohlensäure, sowohl neutrale als auch saure Salze. Sie besteht nach Reiset's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Wasserstoff .	4,248 . .	12
Stickstoff . .	20,090 . .	4
Platin . . .	69,988 . .	1
Sauerstoff .	5,674 . .	1

Oder aus:

$$\begin{aligned} \text{Platinamid} \ldots &= 4\,\text{H} + 2\,\text{N} + \text{Pt} \\ \text{Ammoniumoxyd} &= 8\,\text{H} + 2\,\text{N} \qquad + \text{O} \\ \hline &= 12\,\text{H} + 4\,\text{N} + \text{Pt} + \text{O}. \end{aligned}$$

Atomgewicht 1762,449 $= \text{NH}^2\text{Pt} + \dot{\text{N}}\text{H}^4$. Zieht man also von der Gros'schen Basis 1 Aequivalent Chlor ab, so bleibt die Reiset'sche übrig. Die letztere kann leicht in die erstere verwandelt werden. Behandelt man die Chlorverbindung der Reiset'schen Basis $= \text{NH}^2\text{Pt} + \text{NH}^4\text{Cl}$ mit ein wenig Salpetersäure, so entwickelt sich ein wenig Stickoxydgas, und die Lösung enthält dann das salpetersaure Salz der Gros'schen Basis $= \text{NH}^2\text{PtCl} + \dot{\text{N}}\text{H}^4\ddot{\text{N}}$. Dadurch wird das Chlor des Chlorammoniums in dem ersteren Salze auf den Paarling übertragen, und das Ammonium auf Kosten der Salpetersäure zu Ammoniumoxyd oxydirt. Es ist nicht bekannt, dass man umgekehrt durch Entziehung von Chlor die Gros'sche Basis in die Reiset'sche verwandeln kann.

Wird das krystallisirte Platinamid-Ammoniumoxyd gelinde erhitzt, so giebt es 1 Atom Wasser ab und verwandelt sich in Ammoniak gepaart mit Platinamid. Wasser und Säuren verwandeln es wieder in die Ammoniumoxyd-Verbindung. In höherer Temperatur wird es zersetzt, indem sich Ammoniakgas, Wasserstoffgas und Stickgas entwickeln, während metallisches Platin zurückbleibt. Die Salze davon sollen nebst den vorhergehenden in der Halurgie angeführt werden.

5. Palladium.

Das Palladium begleitet im Allgemeinen die Platinerze, worin es, wie wir gesehen haben, in geringer Quantität enthalten ist. Wollaston fand unter dem südamerikanischen Platinerz platte Körner von reinem Palladium, die sich durch eine von einem Punkte an der einen Kante ausgehenden Strahligkeit auszeichneten, aber äufserst selten waren. Nachher ist das Palladium in gröfserer Menge mit Gold verbunden gefunden worden, in dem sogenannten Ouro poudre oder fau-

lem Golde von Capitania Propez in Südamerika, welches aus 85,98 Gold, 9,85 Palladium und 4,17 Silber besteht, so wie auch in einem Golderz, welches in der Grube Gorgo Soco in Brasilien nesterweise in einem Eisenerzlager vorkommt. Das Gold ist mit einer ocherartigen Bedeckung umgeben, die aus Eisenoxydhydrat besteht, welches ebenfalls Palladiumoxydul enthält. Auch in Europa ist das Palladium gefunden worden. Zinken und E. Bennecke haben dasselbe in Begleitung von gediegenem Gold und Selenblei bei Tilkerode auf dem Harz entdeckt. Anfangs war das Palladium sehr selten, jetzt aber kommt es als eine Legirung mit Silber im Handel vor, die bei der Reinigung des palladiumhaltigen Golderzes von Gorgo Soco gewonnen wird.

Das Palladium ist im Jahre 1803 von Wollaston entdeckt worden, welcher, ohne seinen Namen zu nennen, eine gewisse Quantität davon dem Mineralienhändler Forster zu London zum Verkauf übergab. Man hatte verschiedene Muthmafsungen über die Natur und den Ursprung des neuen Körpers; indessen schien man ziemlich allgemein anzunehmen, dass das neue Metall eigentlich ein Product der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platin mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenevix erklärte, er habe Palladium künstlich dargestellt, dadurch, dass er die gemischten Auflösungen von Quecksilber und Platin mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt und den Niederschlag geschmolzen habe. Allein seine Methode gelang keinem Anderen, und es ist nachher bekannt geworden, dass er bei dem Schmelzen der Niederschläge Kohlenpulver und Borax angewandt hatte, und dass das, was er für Palladium hielt, nichts Anderes als eine Verbindung von Platin mit Kiesel und Bor war. Endlich gab Wollaston folgende Darstellungs-Methode dieses bis dahin problematisch gewesenen Metalls an: Man löst Platinerz in Königswasser auf, dampft von der Auflösung alle freie Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und mischt alsdann so lange von einer Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Zuweilen fällt anfangs nichts nieder und der Niederschlag bildet sich erst nach einiger Zeit. Hierdurch wird das Palladium allein niedergeschlagen, denn die Verbindungen der übrigen Metalle zersetzen sich mit dem Quecksilbersalz nicht. Der

Niederschlag, welcher blassgelbes Cyanpalladium ist, giebt bei starker Glühhitze reines metallisches Palladium. Auf diese Weise erhält man aus dem Platinsande ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Palladium.

Um aus der Auflösung des Platinerzes, aus welcher der gröfste Theil des Platins durch Chlorkalium oder Salmiak gefällt worden ist (pag. 455), das Palladium zu erhalten, verfährt man folgendermafsen: Nachdem man diese Flüssigkeit durch Zumischung von Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, stellt man reines Eisen oder Zink hinein, wodurch alle aufgelösten Metalle niedergeschlagen werden, und Eisen dafür aufgelöst wird. Die gefällten Metalle digerirt man mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht sie alsdann gut aus, und löst sie in Königswasser auf. Diese Auflösung enthält nun Platin, Iridium, Rhodium, Palladium und Kupfer. Man neutralisirt sie so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron und giefst dann eine Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu. Nach einigen Augenblicken bildet sich ein weifslicher Niederschlag von Palladiumcyanür, den man auf dem Filtrum auswäscht. In reinem Zustande ist es farblos, aber auf die eben erwähnte Art erhalten, hat es gewöhnlich einen grünlichen Stich, was von ein wenig mit niedergeschlagenem Kupfer herrührt. Um dieses letztere zu entfernen, welches auch in dem nach Wollaston's Verfahren enthaltenen Niederschlage enthalten ist, verbrennt man das Cyanür, löst das Metall wieder in Königswasser auf, setzt zu der Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$mal so viel Chlorkalium, als man Palladium aufgelöst hat, und verdampft zur Trockne, indem man zuletzt ein wenig Königswasser zugiefst. Es bildet sich ein dunkelrothes Doppelsalz von Palladiumchlorid mit Chlorkalium, welches in Alkohol unlöslich ist. Man pulvert es und wäscht es mit Alkohol ab, welcher das Kalium-Kupferchlorid auflöst. Um aus dem zurückbleibenden Doppelsalze das Palladium zu erhalten, setzt man es in einem Porzellantiegel einer heftigen Hitze aus; weniger stark braucht man es zu erhitzen, wenn man es zuvor mit Salmiak vermischt hat.

Im Grofsen wird das Palladium aus dem Golderze von Gorgo Soco auf folgende Weise ausgebracht: Das Gold wird mit seiner $2\frac{1}{2}$fachen Gewichtsmenge Silber unter einem Flusse von Salpeter und Borax geschmolzen, und das schmelzende Metall dadurch granulirt, dass man es durch eine mit Löchern

versehene Kelle in Wasser giefst, worauf man es nach der Goldquartirungs-Methode mit Salpetersäure behandelt, die Silber und Palladium auflöst, zuweilen auch ein wenig Platin, und das Gold ungelöst zurücklässt. Die erhaltene Lösung, welche auch ein wenig Kupfer, Blei und zuweilen Platin enthält, wird mit einer Lösung von Kochsalz vermischt, so lange sich dadurch noch Chlorsilber niederschlägt, worauf man die filtrirte Flüssigkeit durch Zink ausfällt. Der erhaltene metallische Niederschlag wird wohl ausgewaschen, dann in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, wodurch sich das Palladiumoxydul, welches anfangs niederfällt, nebst Kupferoxyd wieder auflöst, mit Zurücklassung von Bleioxyd und Platinoxyd. Die filtrirte Lösung wird so genau wie möglich mit Salzsäure gesättigt, wodurch sich ein gelbes Pulver niederschlägt, welches Palladiumchlorür-Ammoniak ist. Das Kupferchlorid bleibt mit einer Spur von Palladiumchlorür in der Flüssigkeit aufgelöst. Das ausgewaschene gelbe Pulver lässt nach dem Glühen die Hälfte seines Gewichts pulverförmigen Palladiums zurück. Der Palladiumgehalt in der filtrirten Kupferlösung kann ausgefällt werden, wenn man sie mit ameisensaurem Kali vermischt und kocht, wodurch sich das Palladium zu Metall reducirt und niederschlägt, während das Kupfer aufgelöst bleibt.

Das Palladium ist fast eben so schwer schmelzbar wie Platin, und es erfordert daher zum Schmelzen dieselbe Behandlung wie dieses. Aber es lässt sich auch so wie dieses Metall schweifsen, und kann auf ähnliche Weise schmiedbar gemacht werden, wiewohl dies nicht eben so leicht geht. Wollaston zog es vor, das Palladium mit Schwefel zusammen zu schmelzen, was ziemlich leicht stattfindet. Wenn diese Verbindung bei einem guten Feuer unter Borax geschmolzen wurde, so verflüchtigte sich der Schwefel, während das Palladium in Gestalt eines wohl zusammengeschweifsten Klumpens von völliger Geschmeidigkeit zurückblieb.

Nach G. Rose ist das Palladium isomorph mit Platin und Iridium und gleich diesen dimorph. Es findet sich in dem brasilianischen Platinsande in Gestalt von Hexaëdern, und auf dem Harz in Gestalt von sechsseitigen Tafeln. Die Salze vom Palladium sind isomorph mit denen vom Platin und vom Iridium.

Im Aeufsern hat es die gröfste Aehnlichkeit mit dem Platin; es ist sehr geschmeidig Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,05927. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Palladiums ist 11,3, das des gewalzten 11,8. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weifsglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es mit bläulicher Farbe an, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen; jedoch ertheilt es diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrige Säure verwandelt, und man sieht kein Stickoxydgas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrige Säure zersetzt wird. Von Königswasser wird es leicht aufgelöst. Von einer Auflösung von Jod in Alkohol, welche man auf Palladium eintrocknet, wird dasselbe schwarz; Platin dagegen wird davon nicht angegriffen, wodurch man beide Metalle, wenn sie bereits verarbeitet sind, von einander unterscheiden kann.

Das Atom des Palladiums wiegt 665,899 und wird mit Pd bezeichnet.

Palladiumoxyde. Das Palladium hat zum Sauerstoff gröfsere Verwandtschaft als das Platin, und giebt ein Suboxyd und zwei basische Oxyde.

1. *Palladiumsuboxyd* bildet sich, wenn man metallisches Palladium bis zum gelinden Glühen erhitzt, wodurch dasselbe mit einem äufserst dünnen, blauen Ueberzug anläuft, der durch eine länger fortgesetzte Hitze nicht dicker wird. Hierdurch kann ein Blech von Palladium sehr leicht von einem Platinblech unterschieden werden. Mehrere Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, dieses Oxyd in einer zur genaueren Untersuchung hinreichenden Menge zu erhalten, missglückten, bis Kane fand, dass Palladiumoxydul, wenn man es bis zur anfangenden Entwickelung von Sauerstoffgas erhitzt und in dieser Temperatur erhält, bis sich kein Sauerstoffgas davon mehr entwickelt, nicht mehr als die Hälfte von seinem Sauerstoff abgiebt, und Suboxyd zurücklässt. Es ist ein schwarzes Pulver, welches in stärkerer Hitze zersetzt wird, indem

es Sauerstoffgas entwickelt und metallisches Palladium zurücklässt. Es glückte nicht, dasselbe mit Säuren zu vereinigen, indem es durch deren Einwirkung zersetzt wird, in Oxydul, welches sich auflöst, und in metallisches Palladium, welches ungelöst zurückbleibt. Es besteht nach Kane's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Palladium . .	93,02 . .	2
Sauerstoff . .	6,98 . .	1

Atomgewicht 1431,798 = Pd^2O oder $\dot{P}d$.

2. *Palladiumoxydul.* Dieses ist das schon seit längerer Zeit bekannt gewesene Oxyd des Palladiums. Man erhält es, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, und das Salz gelinde glüht. Das Oxyd bleibt als eine schwarze Masse zurück, welche von Säuren sehr schwierig und langsam aufgelöst wird. Man kann es auch erhalten, wenn man ein Palladiumsalz mit kohlensaurem Kali vermischt, und das Gemenge bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Bei nachheriger Auflösung der Salzmasse bleibt das Oxydul rein zurück. Auf nassem Wege erhält man *Palladiumoxydulhydrat*, wenn man ein aufgelöstes Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron zersetzt; unter Entwickelung von Kohlensäuregas schlägt sich das Hydrat mit einer sehr dunklen, bräunlichen Farbe nieder. Bei gelindem Glühen verliert es sein Wasser, und erst bei starker Glühhitze wird es reducirt. Durch kaustisches Alkali lässt es sich nicht darstellen; der dadurch bewirkte Niederschlag ist ein basisches Salz, welches sich in überschüssigem Alkali zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Es ist sehr schwierig, das Palladium durch Glühen mit Kalihydrat und Salpeter zu oxydiren; das sich bildende Oxyd ist nicht zum Maximum oxydirt, sondern ist Oxydul. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ein Palladiumsesquioxydul hervorzubringen.

Das Palladiumoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Palladium . .	86,94 . .	1
Sauerstoff . .	13,06 . .	1

Atomgewicht 765,899 = PdO oder $\dot{P}d$.

3. *Palladiumoxyd.* Um es darzustellen, giefst man auf trockenes Kalium-Palladiumchlorid (denn beim Auflösen in Wasser zersetzt sich dieses Salz) eine Auflösung von Kalihydrat

oder von kohlensaurem Kali im Ueberschuss, mit der Vorsicht, immer nur eine kleine Menge auf einmal hinzuzufügen und das Gemenge wohl umzurühren. Es scheidet sich dann ein gelblich brauner Körper ab, der aus Palladiumoxyd, Wasser und Alkali besteht. Giefst man auf einmal überschüssiges Alkali auf das Palladiumsalz, so löst sich Alles auf; die dunkelbraune Auflösung wird aber alsdann gallertartig und setzt den gröfsten Theil des Oxyds ab. Durch Waschen lässt sich dieser Verbindung das Alkali nicht entziehen, und Säuren lösen zugleich auch das Oxyd auf. Kocht man die alkalische Auflösung des Palladiumchlorids, so schlägt sich alles Palladiumoxyd nieder, und der Niederschlag enthält kein Wasser, aber das Oxyd ist darin mit Alkali verbunden. Nach dem Trocknen ist das Hydrat dunkel gelblich braun, wie Umbra. Mit kochendem Wasser gewaschen, verliert es einen grofsen Theil seines Wassers und wird schwarz. Erhitzt man das trockene Hydrat in Destillationsgefäfsen, so zersetzt es sich mit solcher Heftigkeit und das Wasser entwickelt sich so heftig zugleich mit der Hälfte des Sauerstoffs, dass die Masse aus dem Gefäfse geschleudert wird. Das wasserfreie Oxyd entwickelt ruhig Sauerstoffgas. Ungeachtet des Kaligehaltes löst sich das Palladiumoxyd nur schwierig in Sauerstoffsäuren auf; die Auflösungen sind gelb. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor, während es mit der concentrirten Säure wieder zu Kalium-Palladiumchlorid wird.

Das Palladiumoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Palladium . .	76,90 . .	1
Sauerstoff . .	23,10 . .	2

Atomgewicht 865,899 = PdO^2 oder $\ddot{P}d$.

Palladiumsulfuret. Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweifsen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet, wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxydul in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz, wie erwähnt, Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abge-

schieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe.

Das Palladiumsulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Palladium . .	76,80 . .	1
Schwefel . .	23,20 . .	1

Atomgewicht 867,064 = PdS oder $\acute{P}d$.

Ob das Palladium ein Bisulfuret habe, ist nicht untersucht. Man würde es erhalten, wenn das Kalium-Palladiumchlorid in kleinen Antheilen in die Auflösung eines Sulfhydrats gebracht würde. Schwefelwasserstoff allein reducirt das Salz zuerst zu Palladiumchlorür unter Absetzung von Schwefel.

Phosphorpalladium. Es ist eine leichtflüssige Verbindung.

Kohlenpalladium. Mit Kohle lässt sich das Palladium nicht zusammenschmelzen, obgleich Kohlenstoff eine sehr grofse Verwandtschaft zu diesem Metalle besitzt. Wöhler hat entdeckt, dass, wenn man ein Blech von Palladium in die Flamme einer Weingeistlampe hält oder wenn man es aufrecht in dieselbe stellt, das Metall davon berufst wird, obgleich Alkohol auf andere Körper keinen Rufs absetzt. Lässt man das Metall länger in der Flamme, so wachsen auf den Seiten desselben ähnliche warzenartige Kohlenmassen aus, wie sie sich öfters an den Docht brennender Lichter ansetzen. Nimmt man einen solchen kohligen Auswuchs ab und verbrennt ihn, so hinterlässt er ein feines Skelett von Palladium; die Stelle, wo er safs, ist uneben, und das ganze Palladiumblech so mit Kohlenstoff verbunden worden, dass es durchaus nicht mehr gebogen werden kann, sondern quer abbricht. Nimmt man Palladium in dem porösen Zustande, worin es durch Reduction von Palladiumsalmiak erhalten wird, und legt es glühend auf den Docht einer nicht angezündeten Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer, vielmal sein Volumen übersteigenden, Kohlenmasse, welche, so lange man sie liegen lässt, fortfährt zu glühen und Dämpfe von Zersetzungsproducten zu entwickeln. Diese ganze Kohlenmasse enthält Palladium, und wenn man, selbst auch von ihrer äufsersten Oberfläche, etwas verbrennt, so bleibt nach dem Verbrennen Palladium zurück. Diese Eigenschaft, Kohle aus der Flamme zu fällen und sich

damit zu verbinden, ist dem Palladium wie dem Iridium eigenthümlich. In weit schwächerem Grade zeigt sie sich bei Platin und Eisen.

Palladiumlegirungen. Mit *Arsenik, Eisen, Wismuth, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Platin* und *Gold,* giebt es meistens spröde Legirungen. Mit *Nickel* giebt es ein dehnbares Gemisch. Mit *Quecksilber* giebt es ein flüssiges Amalgam, wenn viel Quecksilber mit einer Palladiumauflösung geschüttelt wird; aber wenn überschüssiges Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 48,7 Thln. Quecksilber und 51,3 Thln. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weifsglühhitze verjagt werden kann.

Man hat das Palladium auf astronomischen und mathematischen Instrumenten, worauf genaue und feine Theilung nothwendig ist, anzuwenden vorgeschlagen. Man muss sich dazu, um besser sehen zu können, eines weifsen Metalls bedienen, und obgleich das Silber in diesem Falle hinsichtlich der Farbe nichts zu wünschen übrig lässt, so läuft es doch mit der Zeit von schwefelhaltigen Ausdünstungen in der Luft an, und wird zuerst gelb und dann schwarz. Dies geschieht nicht mit Palladium, welches auch mit allem Vortheil zu dem getheilten Kreisbogen auf dem berühmten Mural-Kreise auf dem Observatorium zu Greenwich in England benutzt worden ist. Es ist wahrscheinlich, dass diese Eigenschaft des Palladiums, da dasselbe jetzt zu einem billigen Preise zu haben, und eine Ueberziehung damit auf hydroëlektrischem Wege so leicht zu bewerkstelligen ist, häufiger als bisher angewandt werden wird.

6. Rhodium.

Dieses Metall ist 1803 von Wollaston entdeckt worden. Es ist im Platinerz enthalten; in dem aus Brasilien fand Wollaston $^4/_{10}$ Procent. Das Platinerz aus Antioquia in Columbien, namentlich das von Barbacoas, enthält etwas mehr als 3 Procent davon.

Ich habe beim Palladium angeführt, dass dieses Metall aus der gemischten Auflösung der anderen, im Platinerz enthaltenen Metalle durch Quecksilbercyanid gefällt wird. Diese so gefällte Flüssigkeit versetzt man mit etwas Chlorwasserstoffsäure und verdunstet sie zur Trockne. Die letztere Säure

treibt dabei die Cyanwasserstoffsäure aus dem überschüssig zugesetzten Quecksilbercyanid aus und verwandelt es in Chlorid. Die eingetrocknete Salzmasse wird sehr fein gepulvert und mit Alkohol von 0,837 ausgewaschen. Dieser löst die Natrium-Doppelchlorüre von Platin, Iridium, Kupfer und Quecksilber auf, und lässt das Natrium-Rhodiumchlorid als ein schön dunkelrothes Pulver zurück. Nachdem man dieses Salz mit Alkohol gewaschen hat, setzt man es einer heftigen Glühhitze aus, wodurch das Rhodium reducirt wird und nach dem Auslaugen des Salzes weifs und zusammengesintert zurückbleibt. Die beste Methode aber, daraus das Rhodium zu reduciren, ist die, dass man das Doppelsalz in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt und das Chlornatrium alsdann mit Wasser auszieht.

Es giebt noch eine andere Art, wie man das Rhodium von den in jener Salzmasse enthaltenen anderen Metallen trennen kann, die zwar der eben angeführten nicht vorzuziehen ist, deren Anwendung aber doch in manchen Fällen Vorzüge darbieten kann. Man vermischt das trockene Salz mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht kohlensaurem Kali und glüht das Gemenge. Die Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Metalloxyde ungelöst lässt. Das Kupferoxyd zieht man daraus mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das übrigbleibende Oxydgemenge wird innig mit seinem 5fachen Gewicht wasserfreiem, zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt und geschmolzen. Man erhält diese Masse in einem wohlbedeckten Platintiegel so lange in glühendem Fluss, bis man beim Oeffnen des Tiegels bemerkt, dass sie erstarren will. Das Rhodiumoxyd löst sich in dem sauren Salz auf (was auch eben so gut, wenn nicht besser geschieht, wenn die Oxyde vorher reducirt worden sind). Die Salzmasse wird hierauf mit kochendem Wasser behandelt, der Rückstand von Neuem mit saurem Kalisalz geschmolzen, und dies so oft wiederholt, als sich das Salz beim Schmelzen noch färbt. In die sauren Auflösungen giefst man kohlensaures Kali im Ueberschuss, verdampft zur Trockne und glüht die Salzmasse. Mit Wasser zieht man aus dieser nachher das Salz aus, und das zurückbleibende Rhodiumoxyd reducirt man für sich durch Weifsglühen oder durch Glühen in Wasserstoffgas.

Im Ansehen hat das Rhodium grofse Aehnlichkeit mit dem

Platin. Es ist so strengflüssig, dass es in den Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann. Da es nicht schweifsbar ist, so ist es nur dadurch in zusammenhängendem Zustande zu erhalten, dass man geschmolzenes Schwefel- oder Arsenik-Rhodium in einem offenen Gefäfse bis zum Weifsglühen erhitzt, bis Schwefel oder Arsenik vollständig verflüchtigt sind. Man erhält es hierdurch in einer ganzen, etwas blasigen Masse von silberweifser Farbe. Nach Wollaston ist sein specif. Gewicht ungefähr 11. Es ist spröde, sehr hart und leicht pulverisirbar. Auf nassem Wege wird es von keiner Säure aufgelöst; hat man es aber mit gewissen Metallen, z. B. Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei, zusammengeschmolzen, und behandelt eine solche Legirung mit Königswasser, so löst es sich zugleich mit dem anderen Metalle auf. Aber mit Gold oder Silber legirt, löst es sich nicht bei Auflösung des anderen Metalls auf. Um es aufgelöst zu erhalten, vermischt man es als feines Pulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium, und erhitzt das Gemenge bis zum anfangenden Glühen in einem Strome von Chlorgas. Es bildet sich dadurch ein in Wasser sehr lösliches Doppelsalz. Die Rhodium-Auflösungen haben eine schön rothe Farbe, und daher der Name des Metalls. Auf trockenem Wege löst es sich, wie wir bereits sahen, in zweifach-schwefelsaurem Kali auf, und dabei entwickelt sich schweflige Säure.

Das Atom des Rhodiums, R, wiegt 651,387. Seine Verbindungen geht es meist zu einem Doppelatom, Ꞧ, ein, welches 1302,774 wiegt.

Rhodiumoxyde. Das Rhodium hat zum Sauerstoff viel gröfsere Verwandtschaft, als die vorhergehenden Metalle dieser Abtheilung. Es lässt sich schon durch Erhitzen an der Luft oxydiren, besonders wenn es als feines Pulver in offenen Gefäfsen einer vollen Rothglühhitze ausgesetzt wird. Es scheint zwei Oxyde zu haben, ein Oxydul und ein Oxyd, von denen das erstere noch nicht isolirt dargestellt worden ist, weshalb ich nur das Oxyd beschreiben kann.

Rhodiumoxyd. Man kann es auf trockenem und auf nassem Wege erhalten; auf ersterem, wenn man in einem Silbertiegel Rhodiumpulver mit kaustischem Kali und etwas Salpeter bis zum Glühen erhitzt. Indem sich das Metall oxydirt, schwillt es auf und wird kaffeebraun; dies ist nun eine Verbindung

von Rhodiumoxyd mit Kali. Durch Wasser nimmt man den Ueberschuss von Kali und Salpeter weg, wäscht das Oxyd gut aus und digerirt es mit Chlorwasserstoffsäure. Anfangs entwickelt es damit ein wenig Chlor, was von einem Rückhalt von Salpetersäure herzurühren scheint, und in dem Mafse, als die Säure das Kali auszieht, verändert das Oxyd sein Ansehen. Durch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser erleidet es dieselbe Veränderung. Die so erhaltene Substanz ist *Rhodiumoxydhydrat;* es hat eine grünlich graue Farbe, und ist in Säuren unlöslich.

Aus dem Kalium- oder Natrium-Rhodiumchlorid erhält man das Oxydhydrat dadurch, dass man in die Auflösung eines dieser Salze einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron giefst und das Gemisch abdampft. Die Flüssigkeit trübt sich nicht augenblicklich, aber während des Abdampfens gelatinirt nach und nach die ganze Masse. Man nimmt das Hydrat auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Seine Farbe ist schmutzig grünlichgrau mit einem Stich in's Gelbe. Die Flüssigkeit behält zuweilen ein wenig Oxyd aufgelöst und ist dann grünlich gefärbt. Das so dargestellte Hydrat enthält Alkali, welches durch Wasser nicht ausziehbar ist. Säuren lösen allmälig mit diesem Alkali das Hydrat auf, färben sich gelb und bilden Doppelsalze. Auch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist gelb, und bekommt erst durch starke Concentration oder nach dem Eintrocknen die rothe Farbe des Doppelchlorürs.

Diese charakteristischen Verschiedenheiten zwischen schön rothen und rein gelben Verbindungen desselben Oxyds mit denselben Körpern scheinen beim Rhodiumoxyd zwei isomerische Zustände anzuzeigen, von welchen der gelbe durch Einwirkung von Alkali, namentlich von Ammoniak, hervorgebracht wird; denn versetzt man die Auflösung eines Rhodiumsalzes mit überschüssigem Ammoniak, so schlägt sich anfangs nichts nieder, aber die Farbe der Auflösung wird allmälig blasser und zuletzt blassgelb, während sich ein schön citrongelber Niederschlag bildet. Dieser ist eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Ammoniak und Wasser. Die gelbe Auflösung enthält ein basisches Salz. Nach dem Trocknen ist das Rhodiumoxyd-Ammoniak blassgelb und pulverförmig; beim Erhitzen in einer Retorte giebt es ohne Decrepitation Wasser und Stick-

gas und hinterlässt metallisches Rhodium. Säuren wirken auf diese Verbindung eben so wie auf das Rhodiumoxyd-Kali.

Mit den Säuren bildet das Rhodiumoxyd Salze, deren Auflösungen gelb oder bräunlich gelb sind. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Rhodium . . .	81,28 . .	2
Sauerstoff . . .	18,72 . .	3

Atomgewicht 1602,774 = R^2O^3 oder $\dddot{R}$. Das Hydrat enthält 6,6 Procent Wasser, dessen Sauerstoff $1/3$ von dem des Oxyds ist, d. h. es besteht aus 1 Atom Wasser und 1 Atom Oxyd, $\dot{H}\dddot{R}$.

Das Rhodiumoxyd verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Rhodiumoxydul. Wenn man pulverförmiges Rhodium an der Luft glüht, so vermehrt sich sein Gewicht sehr rasch um $15^1/_3$ Proc.; es verwandelt sich dabei in ein schwarzes Pulver, welches Rhodiumoxydul zu sein scheint. Erhitzt man es weiter, so nimmt es noch mehr an Gewicht zu, aber langsam, bis es eine Gewichtszunahme von 18,4 Proc. erreicht hat, welche Grenze es nicht übersteigt. Wenn die Zusammensetzung des Rhodiumoxyduls so ist, wie ich eben anführte, so verhält sich sein Sauerstoffgehalt zu dem des Oxyds wie 2 : 3, und alsdann ist das durch Glühen des Metalls gebildete Oxyd eine Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Sauerstoff enthalten. Kann die Zusammensetzung des Oxyduls mit $\dot{R}$ ausgedrückt werden, so ist das zusammengesetzte Oxyd $\dot{R}^3\dddot{R}$. Es ist im Allgemeinen nicht selten der Fall, dass sich die Metalle durch Glühen an der Luft in bestimmt proportionirte Verbindungen von zwei Oxyden unter einander verwandeln.

Wenn man ein Gemenge von einem Rhodium-Doppelchlorür und trockenem kohlensauren Kali erhitzt, so verliert das Kali die Kohlensäure und einen Theil seines Sauerstoffs, ohne dass sich Rhodium reducirt; aber es bilden sich Verbindungen von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd.

Zersetzt man vermittelst einer kochenden Lösung von Kalihydrat das in Wasser unlösliche, rosenfarbige Chlorrhodium (erhalten durch Erhitzen von Rhodiumpulver in Chlorgas), so bildet sich noch eine andere Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd. Sie ist eine gallertartige, wasserhaltige Masse, deren Farbe aus Gelb, Braun und Grau zusammenge-

setzt ist. Chlorwasserstoffsäure löst daraus Rhodiumoxyd auf und lässt Rhodiumchlorür ungelöst zurück. In diesem Doppeloxyd enthalten beide Oxyde gleich viel Rhodium, aber das Rhodiumoxyd darin enthält $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff, als das Rhodiumoxydul; seine Zusammensetzung ist also $\dot{R}^2\dddot{\bar{R}}$.

Die bis jetzt bekannten Rhodium-Verbindungen sind nicht isomorph mit denen des Platins; allein das Platin bildet auch keine einzige Verbindung, welche jenen entsprechend oder proportional wäre. Es wäre demnach dennoch möglich, dass Platin und Rhodium zu einer und derselben Rheihe isomorpher Körper gehörten. Das Rhodiumoxyd müsste eigentlich Rhodiumsesquioxydul genannt werden; dabei ist es aber auffallend, wie sehr dieses Oxyd und die ihm entsprechenden Chlorverbindungen den Sesquioxyden und den Sesquichloriden von Osmium und Iridium gleichen. Wäre auf der anderen Seite das Rhodiumoxyd proportional diesen Verbindungen, so wäre es sonderbar, dass nicht die niedrigeren Verbindungsstufen hervorgebracht werden könnten.

Schwefelrhodium. Es kann sowohl auf dem trockenen, als auch auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trockenen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiedeesse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das Doppelsalz von Rhodiumchlorid und Chlorammonium mit Schwefel erhitzt wird. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Thle. Rhodium 25 Thle. Schwefel. Wollaston bediente sich des Schwefelrhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit der Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls mischt, wovon es anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatin.

Rhodiumlegirungen. Rhodium schmilzt mit *Arsenik* zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und lässt das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es ver-

bindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, dass aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können. Mit 3 bis 6 Theilen *Silber* oder *Gold* geschmolzen, ändert es nicht besonders das äufsere Ansehen dieser Metalle. Sie werden aber strengflüssiger und setzen während des Erkaltens Rhodiumoxyd auf ihrer Oberfläche ab. Man hat das Rhodium, in sehr geringer Menge dem Stahle zugesetzt, zur Verbesserung seiner Eigenschaften anwendbar gefunden (s. Eisen), und Wollaston hat es wegen seiner Härte und seiner Unveränderlichkeit auf nassem Wege zu metallischen Schreibfedern angewandt. Diese Schreibfedern werden aus zwei elastischen Lamellen von Silber oder Elektrum gemacht, welche mit der einen schmalen Seitenkante zusammengelegt und so weit zusammengelöthet werden, dass nur die nöthige Länge des Spalts übrig bleibt. Sie werden dann zugespitzt, und auf die Spitze einer jeden Lamelle wird ein kleines Knöpfchen von Rhodium gesetzt, welches dann die schnelle Abnutzung verhindert, der die Schreibfedern von edlen Metallen unterworfen sind, und wodurch sie bald unbrauchbar werden.

7. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt in ziemlich reinem Zustande gediegen und in Würfeln, regulären Octaëdern und den meisten davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor; ferner in Verbindung mit Gold, Quecksilber, Antimon, Tellur und Arsenik; am gewöhnlichsten aber als Schwefelsilber, entweder für sich, oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkupfer, Schwefelantimon und Schwefelblei. Am seltensten findet es sich in Verbindung mit Chlor, Brom und Jod.

Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen ist verschieden, und richtet sich nach ihrer Zusammensetzung. Ein grofser Theil des Silbers wird aus dem Bleiganz (Schwefelblei) gewonnen, da dieser fast immer eine gewisse Menge Schwefelsilber eingemengt enthält. Dieser Silbergehalt geht selten über

16 Loth auf den Centner, gewöhnlich beträgt er nur zwischen 2 und 6 Loth.

Bei der Gewinnung des Silbers aus dem Bleiglanz werden die Erze gepocht und durch Waschen mit Wasser von der leichteren Gangart befreit. Nach dem Trocknen wird das Erz geröstet, wobei der Schwefel grofsentheils verbrennt, und die geröstete Masse alsdann mit Kohle geschmolzen. Hierdurch wird aufser der Schlacke silberhaltiges Blei gebildet, welches sich unten im Ofen ansammelt. Dieses Blei wird nachher auf dem sogenannten Treibheerde, einer Art sehr flachen, schüsselförmigen Flammofens, der aus ausgelaugter Holzasche gemacht wird, geschmolzen, während beständig aus den Düsen zweier Blasebälge Luft auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls geblasen wird. Hierdurch wird das Blei oxydirt, es bildet sich zuerst eine Rinde von schwerflüssigem Oxyd darauf, die einige Male abgezogen wird; alsdann aber entsteht flüssig bleibendes Bleioxyd, die sogenannte Bleiglätte, die, von der Gebläseluft hingetrieben, durch eine an der Seite des Heerdes angebrachte Vertiefung abfliefst; ein Arbeiter ist dabei beständig beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd wegzuschaffen und dem geschmolzenen Ablauf zu geben, weil die Operation unterbrochen wird, sobald sich die Oberfläche des Metalls mit Oxyd bedeckt. Bei diesem Verfahren oxydirt sich nicht allein das Blei, sondern es oxydiren sich zugleich auch andere darin enthaltene, leicht oxydirbare Metalle, namentlich Antimon, Kupfer, Eisen und Zink, welche als Oxyde mit dem Blei weggehen, so dass zuletzt das Silber fast rein zurückbleibt. Zur letzten Reinigung muss dasselbe aber nochmals auf dem sogenannten Test umgeschmolzen (fein gebrannt) werden. Der Test ist ein Treibheerd in kleinerem Mafsstabe, vergleichbar einer grofsen Schüssel mit dickem Boden und sehr flacher Vertiefung, und ist aus gesiebter und ausgelaugter Holzasche, überzogen mit einer Lage von Knochenasche, angefertigt und in eine eiserne Form eingesetzt. Das Silber wird darauf bei stärkerer Hitze geschmolzen, da es nun schwerflüssiger geworden ist, und alle gebildete Bleiglätte wird nun von der Masse des Tests eingesogen. Im Augenblicke, wo die letzten Antheile von Blei oxydirt werden, zeigen sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Silbers die Farben des Regenbogens, und darauf wird es

mit einem Male klar und spiegelglänzend; man nennt dies das Blicken des Silbers.

Aus anderen Silbererzen, die wenig oder kein Blei enthalten, wird das Silber durch einen ganz anderen Process, durch die sogenannte Amalgamation, gewonnen, welche in Südamerika und bei Freiberg in Sachsen in Anwendung gebracht wird. Nachdem man den Silbergehalt der Erze, die aufserdem Schwefel, Antimon, Wismuth, Arsenik, Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. enthalten können, geprüft hat, werden Erze von ungleichem Silbergehalt in solchem Verhältniss zusammengemengt, dass das Ganze einen Gehalt von $7\frac{1}{2}$ bis 8 Loth Silber auf den Centner erhält. Enthält es nicht Schwefelmetalle genug, so muss ihm noch Schwefelkies zugesetzt werden. Diesem Erzgemenge werden nun gegen 10 Procent Kochsalz zugesetzt. Alsdann wird die Masse unter stetem Durchrühren in einem Flammofen geröstet. Hierbei bilden sich nun schwefelsaure Metalloxyde, die sich mit dem Kochsalz in der Art zersetzen, dass sich Chlormetalle, namentlich Chlorsilber, und schwefelsaures Natron bilden. Nach beendigter Röstung wird die braun gewordene Masse unter Mühlsteinen zu feinem Mehl gemahlen, und diese alsdann in Fässer gefüllt und darin mit Wasser und Eisenstücken gemengt. Nachdem es durch Bewegen der Fässer mit dem Wasser zu einem gleichförmigen Brei geworden ist, wird eine gewisse Menge Quecksilber hinzugelassen, und das Ganze nun 16 Stunden lang durch Umdrehen der um ihre Axe sich horizontal drehenden Fässer durcheinander bewegt. Bei dieser Operation wird das Chlorsilber vom Eisen reducirt und das reducirte Silber vom Quecksilber aufgenommen oder amalgamirt. Dieses wird aus den Fässern abgelassen, und indem man es durch einen zwilchenen Sack laufen lässt, bleibt auf diesem eine nicht mehr flüssige, steife Verbindung von Silber mit Quecksilber, sogenanntes Amalgam, zurück, und das freie Quecksilber läuft ab. Nachdem das Amalgam durch Pressen noch mehr von freiem Quecksilber befreit ist, wird es in einer eigenthümlich eingerichteten Vorrichtung der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber verflüchtigt und in Wasser aufgesammelt wird, und das Silber in Gestalt eines porösen Kuchens zurückbleibt. — Dieser ganze Amalgamationsprocess, so verwickelt

er scheint, ist zu Freiberg zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, dass im Jahre nicht $\frac{1}{2}$ Procent Quecksilber verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Das im Grofsen gewonnene Silber ist ziemlich rein, es kann jedoch nicht chemisch rein genannt werden. Vollkommen reines Silber erhält man auf folgende Art: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei Chlorsilber nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Aus dem Chlorsilber wird das Metall erhalten, wenn man es mit gleichen Theilen wasserfreien kohlensauren Kali's oder Natrons mengt, das Gemenge in einen Tiegel schüttet und das, was davon im Mörser und an dem Pistill hängen bleibt, mit einer neuen Portion Alkali abreibt und oben auf das Uebrige schüttet. Der Tiegel wird dann bis zum dunklen Rothglühen erhitzt und in dieser Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhalten, oder im Allgemeinen bis die Masse in ein Gemenge von metallischem Silber und geschmolzenem Salz verwandelt worden ist. Das Alkali nimmt nämlich das Chlor aus dem Chlorsilber auf, und giebt dafür Kohlensäure und Sauerstoff ab, welche gasförmig weggehen. Wenn hierbei die Erhitzung bis zum Schmelzen getrieben wird, so würde die Entwickelung der Gase in der Masse ein Sieden veranlassen, und dadurch sowohl Alkali als auch Silberpartikel auf die Innenseite des Tiegels geworfen werden, von der das Silber dann schwierig vollkommen abzubringen und zu sammeln ist. Dieses Aufwerfen findet nicht statt, wenn die Zersetzung in dem ungeschmolzenen Gemenge geschieht. Darauf wird der Tiegel bis zu einer Temperatur erhitzt, in welcher das Silber schmilzt, so dass man es dann in einem angesammelten Regulus erhält. Zur Vermeidung des Aufspritzens des Silbers pflegt man, wenn der Versuch mehr im Grofsen gemacht werden muss, doppelt so viel Pottasche, als das Chlorsilber wiegt, in einem Tiegel zu schmelzen, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Kohlensäuregas reducirt

wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat.

Gay-Lussac vermischt sehr innig 100 Thle. Chlorsilber mit 70,4 Thln. Kreide und 4,2 Thln. Kohlenpulver, füllt damit einen Tiegel bis zu $\frac{2}{3}$ an und glüht. In dem Grade, als dabei die Masse zusammensinkt, wird noch mehr nachgegeben, und der Tiegel zuletzt bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Da hier die Zersetzung in einer noch ungeschmolzenen Masse geschieht, so entsteht kein Spritzen. Mohr vermischt das Chlorsilber mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Colophonium und erhitzt es in einem Tiegel. Der Wasserstoff des Harzes reducirt das Silber unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, welche die Flamme des brennenden Gases grün färbt. Sobald diese aufhört, wird Borax zugesetzt und die Masse geschmolzen.

In seiner feinsten mechanischen Zertheilung wird es auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte mit einer Lösung von Kochsalz fällt, das gefällte Chlorsilber nicht erwärmt, sondern zu Boden sinken lässt, das Liquidum davon abgiefst und, wenn fremde Metalle darin aufgelöst geblieben sind, das Chlorsilber mit neuem Wasser übergiefst, sich wieder absetzen lässt, und dies so oft wiederholt, bis die Metalllösung weggewaschen worden ist. Dann wird das Chlorsilber in einer Platinschale mit Wasser übergossen, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden sind, und ein Stück destillirten, blei- und eisenfreien Zinks hineingelegt. In weniger als 12 Stunden ist dann das Silber reducirt zu einer dunkelgrauen, voluminösen Masse, die aber nicht reines Silber ist, sondern eine Verbindung von Silber mit ein wenig Zink. Das Zink wird nun herausgezogen, die Flüssigkeit abgegossen, und das Silber mit kalter verdünnter Schwefelsäure übergossen, die mit Heftigkeit daraus Wasserstoffgas entwickelt, indem sich das Zink auflöst. Das Metallpulver wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, so lange das Durchgehende noch durch Chlorbarium getrübt wird, worauf man es ohne Unterstützung von Wärme trocken werden lässt. Es befindet sich nun in einem so fein zertheilten Zustande, dass es wie Talkpulver oder Graphit auf der Haut ausgestri-

chen werden kann. In diesem Zustande ist das Silber dunkelgrau. Fällt man zu seiner Bereitung das Chlorsilber in der Wärme, so dass sich dieses zusammenballt, oder wäscht man dasselbe mit über + 60° warmem Wasser, oder trocknet man es in der Wärme, so erhält man es zusammengefallen, so wie von weifserer Farbe und gröfserer Metallität. Beim Ausstreichen auf der Haut fühlt man dass es aus lauter harten Körnchen besteht. Diese geringe Temperatur-Erhöhung hat also den Zustand des Silbers verändert, und es ist gleichgültig, ob dies geschah, während das Silber noch mit dem Chlor verbunden, oder nachdem dieses davon abgeschieden worden war. Dieses Verhalten scheint an sich unbedeutend zu sein, aber es verdient grofse Aufmerksamkeit.

Auch auf diese Weise kann das Silber auf nassem Wege leicht reducirt werden, dass man Chlorsilber in einer Porzellanschale schmilzt, nach dem Erkalten mit Wasser übergiefst, zu dem man etwas Chlorwasserstoffsäure setzt, und auf das Chlorsilber alsdann ein Stück Eisen, vom Gewicht des letzteren, legt. Nach 12 Stunden ist das meiste Eisen in aufgelöstes Chlorür verwandelt und das Silber reducirt, so dass es in einer zusammenhängenden Masse von der Schale abgenommen werden kann. Es wird in kleinere Stücke zerbrochen, zwischen den Fingern zerrieben, und zuerst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser wiederholt ausgekocht, so lange dieses die Eigenschaft behält, durch rothes Cyaneisenkalium gebläut zu werden. In dieser Gestalt braucht man das Silber häufig zu chemischen Untersuchungen. Sonst pflegt man auch eine Auflösung von Silber in Salpetersäure durch metallisches Kupfer niederzuschlagen, wodurch man es als noch feineres Pulver erhält; allein dieses ist dann stets kupferhaltig.

Reines und geschmolzenes Silber ist das weifseste aller Metalle und nimmt die schönste Politur an. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drahte von 400 Fufs Länge ausgezogen werden. Ein Draht von 0,3 Linie an Durchmesser trägt, nach v. Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe er bricht. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei

+ 1061° nach Daniell's Register-Pyrometer, was, auf das Luftthermometer reducirt, + 1023° giebt. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es in's Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass polirtes Silber im Brennpunkte bei einer Temperatur gar nicht schmilzt, die das Platin in Fluss bringt, weil die blanke Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, so bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche desselben, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spratzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt; Lucas zeigte, dass es davon herrührt, dass das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblicke des Erstarrens fortgeht. Dass es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, dass, wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer mit Wasser gefüllten gläsernen Glocke in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist; und dass, wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 bis 2 Procent Kupfer ist schon hinreichend, diese Sauerstoff-Aufnahme und folglich das Spratzen zu verhindern. Am einfachsten kann man dieses Vermögen des Silbers, im Schmelzen Sauerstoffgas aufzunehmen, durch folgenden, von Gay-Lussac angestellten Versuch beobachten: Auf Silber, welches in einem Tiegel schmilzt, wirft man etwas Salpeter, und lässt es damit $1/2$ Stunde lang schmelzen. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und führt ihn rasch unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne Gefahr bewerkstelligen lässt. Das Silber entwickelt dabei sein 20faches Volumen Sauerstoffgas.

Lässt man Silber langsam erkalten, so erhält man es zuweilen in gröfseren Krystallen, welche regelmäfsige Octaëder sind. Auch bei der Reduction durch die elektrische Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfeln mit abgestumpften Kanten. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,05701, nach Dulong und

Petit = 0,05507. Das specifische Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 und 10,542.

Es hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft, und wird für sich bei keiner Temperatur, weder von der Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen oxydirt werden, z. B. wenn man mit einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strome von Sauerstoff aussetzt, wobei es, nach Vauquelin's Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarben und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dass er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äufsern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silber oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit Chlorsilber bedeckt und die Säure enthält Chlorsilber aufgelöst, so dass sie beim Verdünnen milchig wird. Lässt man eine Salmiaklösung auf Silber eintrocknen, so findet man nach Wegwaschung des Salzes einen angegriffenen Flecken, der schwarz ist, wenn das Silber dabei im Tageslicht lag. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platintiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, in der Glühhitze von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

Das Atom des Silbers wiegt 1351,607 und wird mit Ag bezeichnet.

Das Silber hat drei Oxydationsstufen, ein Oxydul, ein Oxyd und ein Superoxyd.

1. *Silberoxydul.* Es ist 1839 von Wöhler entdeckt wor-

den und wird erhalten, wenn man über ein Silberoxydsalz von einer organischen Säure, z. B. Citronensäure, in einem passenden Gefäfse, welches in siedendes Wasser gesenkt wird, trockenes Wasserstoffgas leitet. Das Silberoxyd wird dann zu Oxydul reducirt, indem sich Wasser bildet, und es bleibt, wenn dies nicht mehr geschieht, ein saures Silberoxydsalz zurück, welches eine dunkelbraune Farbe hat. Wasser zieht daraus die Hälfte der Säure aus und lässt das neutrale Salz zurück. Wird das saure Wasser ab- und reines Wasser wieder daraufgegossen, so löst dies ein wenig von dem Salze auf, wodurch es eine tief rothe Farbe erhält, ähnlich dem Portwein. Zur völligen Lösung des Salzes ist eine grofse Menge Wassers erforderlich. Kalihydrat scheidet aus dieser Lösung, so wie auch aus dem ungelösten Salze das Oxydul in Gestalt eines schwarzen, schweren Pulvers ab, welches beim Trocknen schwarz bleibt, und unter dem Polirstahle einen tief schwarzen, glänzenden, aber nicht im mindesten metallischen Strich giebt. Ungefähr bei + 100° wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt, während metallisches Silber zurückbleibt. Mit Salzsäure bildet es ein braunes Chlorür, welches auch durch Kochsalz aus der Auflösung des Oxydulsalzes in Wasser niedergeschlagen werden kann. Das einmal abgeschiedene Oxydul lässt sich in Wasser nicht wieder durch stärkere Säuren auflösen, sondern es wird durch diese zersetzt, gleich den Suboxyden, in Silberoxyd und in metallisches Silber, indem das erstere sich mit der Säure vereinigt. Von Ammoniak wird es auf dieselbe Weise zersetzt. Das Oxydulsalz selbst aber wird nicht zersetzt, sondern mit tief gelbrother Farbe aufgelöst. Die Lösung eines Silberoxydulsalzes in Wasser wird im Sieden zersetzt. Die Flüssigkeit fängt an zu schillern in Gelbgrün und Blau, zuletzt unter Abscheidung von metallischem Silber, während sich in der Lösung ein Oxydsalz bildet.

Das Silberoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Silber	96,433 . .	2
Sauerstoff . . .	3,567 . .	1

Atomgewicht 2803,214 = AgO oder $\dot{A}g$. Wiewohl sich das Oxydul nicht direct mit Säuren vereinigt, so ist es doch wahrscheinlich, dass es im Statu nascenti damit vereinigt werden kann. Denn wenn man kohlensaures Zinnoxydul in einer stark

verdünnten und von salpetriger Säure völlig freien Salpetersäure bis zur Sättigung auflöst, und diese Lösung in kleinen Portionen nach einander in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropft, dann wohl durchschüttelt und ruhig stehen lässt, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelb, dann bräunlich und zuletzt dunkel purpurbraun. Diese Farbenveränderung kann schwerlich einen anderen Grund haben, als dass salpetersaures Zinnoxyd und salpetersaures Silberoxydul gebildet werden. War das Gemenge etwas concentrirt, so scheidet sich daraus ein dunkelbrauner Niederschlag ab. In der klaren Lösung giebt Schwefelsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher schwefelsaures Silberoxydul sein kann.

2. *Silberoxyd.* Die Eigenschaften dieses Oxyds sind weit weniger studirt, als man bei einem so allgemein angewandten Metall erwarten sollte. Es wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine Lösung von reinem Kalihydrat tropft, aber so, dass das Alkali nicht völlig von der Säure des Silbersalzes gesättigt wird, wenn man eine Einmengung von kohlensaurem Silberoxyd von der Kohlensäure, die das Hydrat vielleicht aufgenommen haben kann, vermeiden will. Zur Vermeidung eines Kohlensäuregehalts schreibt man gewöhnlich vor, dasselbe mit Kalkwasser zu fällen; aber dies kann nur im Kleinen ausgeführt werden, da das Kalkwasser so wenig Kalk aufgelöst enthält. Besser noch eignet sich dazu ein siedend heifs gesättigtes Barytwasser. Das gefällte Oxyd ist flockig und graubraun. Beim Trocknen wird es etwas dunkler. Zwischen $+ 60^0$ und $+ 80^0$ getrocknet wird es fast schwarz. Nach Gay-Lussac und Thénard ist es wasserfrei.

Wird eine starke Lösung des Silbersalzes mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kalihydrat im Ueberschuss vermischt und gekocht, so erhält man das Oxyd in Gestalt eines schweren und rein schwarzen Pulvers, welches im Ansehen sehr verschieden ist von dem, welches in der Kälte aus verdünnten Lösungen niedergeschlagen wird. Diese Veränderung steht im Zusammenhange mit dem, was bereits schon über die kalte oder warme Ausfällung von metallischem Silber angeführt worden ist. Gregory schreibt vor, das Silberoxyd aus wohl ausgewaschenem und noch feuchtem Chlorsilber darzustellen, indem man dasselbe in einer Schale von Silber oder Platin mit einer Kalilauge von 1,25 bis 1,3 specifischem Ge-

wichte kocht. Das Kochen muss eine Zeit lang fortgesetzt werden, und ob dies hinreichend geschehen sei, erkennt man, indem man eine wohl ausgewaschene Probe davon in Salpetersäure auflöst; bleibt dann kein Chlorsilber zurück, so ist die Zersetzung vollendet. Im entgegengesetzten Falle muss das Ungelöste in einem Mörser mit einer neuen Portion Lauge gerieben und darauf ferner gekocht und von Neuem geprüft werden. Das schwarze schwere Oxyd ist leicht auszuwaschen, indem man oft wiederholt reines kaltes Wasser daraufgiefst. Uebergiefst man es mit siedendem Wasser, so wird ein Theil von dem Oxyd an die Oberfläche gehoben, was eine anfangende Entwickelung von Sauerstoffgas auszuweisen scheint, wodurch das Oxyd von den feinen Gasblasen, die sich daran hängen, in die Höhe gehoben wird. Sein eigenthümliches Gewicht ist, nach Herapath, 7,143. Stellt man dieses Oxyd in's Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses Oxydul oder ob es reducirtes metallisches Silber ist. Das Silberoxyd ist eine starke Basis; in reinem, salzfreien Wasser ist etwas löslich, es reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch, und scheidet aus ihren Verbindungen mit Alkalien einen Theil derjenigen Säuren ab, mit denen es unlösliche Verbindungen bildet. Von den Auflösungen von Kali- oder Natronhydrat wird es nicht aufgelöst.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Silberoxyd zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft sehr gefährlichen Körper, dem sogenannten *Knallsilber*, welches 1788 von Berthollet entdeckt wurde. Dieser Körper wird auf folgende Art erhalten: Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Kalkwasser niedergeschlagen, das Oxyd abfiltrirt, ausgewaschen und auf Löschpapier gelegt. Noch feucht wird es alsdann mit kaustischem Ammoniak übergossen und damit einige Stunden lang in Berührung gelassen. Es verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches das Knallsilber ist, und welches man, nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen hat, mit Vorsicht und in sehr kleine Mengen vertheilt, auf Löschpapier legt. Eine einfachere Darstellungsweise besteht darin, dass man ein Silbersalz in kaustischem Ammoniak auflöst und daraus durch Zusatz von überschüssigem Kalihydrat das Knallsilber niederschlägt.

Wird das Knallsilber, selbst wenn es noch feucht ist, mit einem harten Körper gedrückt, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und in trockenem Zustande braucht es nur mit einer Feder berührt zu werden, um zu explodiren. Für jüngere Leser, deren Neugierde durch die ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereizt werden könnte, muss ich bemerken, dass es selbst in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker Unglück angerichtet hat. Man würde das Leben wagen, wollte man das Knallsilber in eine Glasflasche bringen. — Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung desselben in Ammoniak. Beim Verdunsten wird ein wenig davon zersetzt, indem sich Silber reducirt und Stickgas entwickelt; aber während das Ammoniak abdunstet, setzen sich zugleich kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle ab, die selbst bei Berührung unter der Flüssigkeit explodiren, das Gefäfs zertrümmern und den Inhalt umherwerfen. Die Gefahr bei allen Manipulationen mit diesem Körper ist so grofs, dass er noch nicht der Gegenstand analytischer Versuche gewesen ist. Ehe noch die Existenz von explodirenden Stickstoffmetallen bekannt war, nahm Serullas an, dass das Knallsilber nichts Anderes als Stickstoffsilber und seine Explosion also analog dem des Jodstickstoffs sei. Diese Annahme hat seit der Entdeckung von Stickstoffmetallen noch mehr Wahrscheinlichkeit gewonnen. Insbesondere möchten die Krystalle, welche sich aus der Ammoniakflüssigkeit absetzen, als Stickstoffsilber anzusehen sein, wodurch die aufserordentliche Gewalt, mit welcher sie bei den geringsten Veranlassungen explodiren, leicht begreiflich wird, während dagegen das Ausgefällte aus Stickstoffsilber und Silberoxyd zusammengesetzt sein kann.

Das Silberoxyd soll in geringer Menge in Barytwasser löslich sein.

Das Silberoxyd löst sich im Schmelzen in Glasflüssen auf und färbt sie gelb. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art ein gelbes Email: 3 Theile Bleiglas und 1 Thl. zum groben Pulver zerriebenes Flintglas werden mit einer Auflösung von $\frac{1}{5}$ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, das Gemenge darauf unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt. Die trockene Masse wird geschmolzen und ausgegossen. Zu feinem Pulver gerieben, wird es darauf zum

Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt.

Das Silberoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Silber	93,11	1
Sauerstoff	6,89	1

Atomgewicht 1451,607 = AgO oder Ȧg.

3. *Silbersuperoxyd;* es wurde 1814 von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird. Es schiefst, nach Ruhland, in 3 bis 4 Linien langen, metallischglänzenden, sich durchkreuzenden Krystallnadeln an. Nach von Grotthufs soll es Tetraëder bilden. Wallquist fand es in regelmäfsigen Octaëdern angeschossen, die sich gern mit den entgegengesetzten Spitzen zusammen befestigen, als wären sie auf einen Faden gezogen. Da sie sehr klein sind, so zeigen sie sich auf den ersten Blick als Prismen. Es ist schwarzgrau, glänzend, spröde, verträgt das Sieden mit Wasser ohne zersetzt zu werden, detonirt aber mit Schwefel oder Phosphor durch einen Hammerschlag. Wallquist fand, dass es beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur Sauerstoffgas abgiebt und auf einer niedrigeren Oxydationsstufe stehen bleibt, die eine höhere Temperatur erfordert, um zersetzt zu werden. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, giebt es Chlorgas und Chlorsilber; und v. Grotthufs giebt an, dass es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so grofser Heftigkeit entwickelt, dass die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zu Schaum wird. Es wird durch Säuren unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Oxyd zersetzt. Niedrige Säurestufen oxydiren sich auf Kosten desselben zu Säuren, die sich mit dem Oxyd vereinigen. Aus diesem Grunde wird es ohne Entwickelung von Sauerstoffgas in Salpetersäure aufgelöst, wenn diese salpetrige Säure enthält. Es besteht nach Wallquist aus:

	Procente.	Atome.
Silber	87,11	1
Sauerstoff	12,89	2

Atomgewicht 1551,607 = AgO^2 oder Äg.

Schwefelsilber. Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zu einer bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, theils derb, theils krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und anderen zum regulären System gehörenden Formen. Sie ist so weich, dass König August von Polen Medaillen schlagen liefs aus Stücken von Schwefelsilber, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grofse Verwandtschaft, so dass es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durch das Aufbrausen. Die vortheilhafteste Methode, das Silber zu reduciren, ist, die Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht, dass die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, so läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunkeln, gelblichen Farbe an, die endlich immer schwärzer wird. Diese Anlaufung ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welcher in den Ausdünstungen von Menschen und Thieren enthalten ist; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen, gebrannt werden, wie in England, oder wenn man gekochten, vorher mit Aschenlauge aufgeweichten Stockfisch, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Rufs und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon (erhalten durch Glühen von Braunstein mit Salpeter). Das Silber zersetzt das Wasserstoffsulfid bei gewöhnlicher Lufttemperatur, eben so wenn man es in einem Strome des Gases glüht. Dagegen wird Schwefelsilber reducirt, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas glüht, gleichwie mehrere Metalle bei einer höheren Temperatur in einem Strome von Wassergas oxydirt, aber in einem Strome von Wasserstoffgas reducirt werden. Auf nassem Wege entsteht das Schwefelsilber, wenn ein aufgelöstes Silbersalz

durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Auch wird es gebildet, wenn Silber in schmelzendem Schwefelkalium aufgelöst, und letzteres alsdann mit Wasser ausgezogen wird. — Das Schwefelsilber ist eine der stärkeren Schwefelbasen; in verschlossenen Gefäfsen behält es in der Glühhitze flüchtige Sulfide zurück, deren Verbindungen mit Alkalien bei dieser Temperatur zersetzt werden.

Das Schwefelsilber besteht aus:

	Procente.	Atome.
Silber	87,04 . .	1
Schwefel . .	12,96 . .	1

Atomgewicht 1552,772 = AgS oder Ág.

Von *Wasserstoff* und Silber ist noch keine Verbindung bekannt.

Stickstoffsilber; man vermuthet, dass das oben angeführte Knallsilber daraus bestehe.

Phosphorsilber. Das Silber verbindet sich sehr leicht mit dem Phosphor. Die Verbindung ist weifs, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und lässt sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Thln. Silber und 20 Thln. Phosphor bestehen. Auf nassem Wege kann das Phosphorsilber nicht durch Phosphorwasserstoffgas gebildet werden, da das Silber sowohl vom Wasserstoff als vom Phosphor reducirt wird.

Kohlensilber. Wird Silber unter einer dünnen Schicht von Kohlenpulver geschmolzen, so löst sich Kohlenstoff im Silber auf, ohne dass sich dieses in seinem Ansehen und in seiner Geschmeidigkeit verändert. Löst man es dann in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt die Kohle in schwarzen Flocken zurück, die sich ohne Rückstand verbrennen lassen. Im Uebrigen bekommt man sehr häufig eine chemische Verbindung von Kohlenstoff mit Silber, wenn pflanzensaure Silberoxydsalze beim Ausschluss der Luft zuletzt bis zum Glühen erhitzt werden. Nach Gerhardt und Cahours lässt das cuminsaure Silberoxyd, wenn man es in einem offenen Tiegel glüht, einen matten, gelben, erdigen Rückstand, der sich nicht weiter verändert. Salpetersäure löst Silber daraus auf, mit

Zurücklassung von $5\frac{1}{2}$ Procent Kohle, was 1 Atom von jedem Bestandtheile entspricht = AgC.

Wird eine Lösung von brenztraubensaurem Silberoxyd lange Zeit der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt, wobei es sich durch den Einfluss der Luft verändert und gelb wird, unter Abscheidung eines braunen Pulvers, dann filtrirt und gekocht, so entwickelt sich Kohlensäuregas, während ein dunkles Metallpulver niederfällt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen dunkelgrau ist, und aus 90 Theilen Silber und 10 Thln. Kohlenstoff besteht = AgC^2. Dieselbe Verbindung wird nach Regnault auch erhalten, wenn man maleïnsaures Silberoxyd in einem bedeckten Silbertiegel erhitzt, wodurch das Salz mit einer gelinden Verpuffung zerstört wird. Die zurückgebliebene dunkle Masse ist AgC^2. Diese Verbindung wird durch Glühen in offener Luft zerstört, mit Zurücklassung von metallischem Silber.

Borstickstoffsilber wird nach Balmain erhalten, wenn man 1 Atomgewicht Borstickstoffzink genau mit 1 Atomgewicht Chlorsilber mengt und in einem bedeckten Tiegel der Weifsglühhitze aussetzt. Es bildet sich dadurch Chlorzink, welches sich verflüchtigt, während Borstickstoffsilber zurückbleibt. Dasselbe ist ein weifser, pulverförmiger, leichter Körper, der nicht von Säuren oder Alkalien angegriffen wird, und der sich auch nicht verändert, wenn man ihn in einem Strome von Wasserstoffgas oder Chlorgas glüht. Beim starken Erhitzen in der Luft phosphorescirt er mit einem schön grünen Scheine.

Kieselsilber. Wird Kieselsäure, Kohlenstaub und Silberpulver gemengt und das Gemenge unter einer Schicht von metallfreiem Glas in einem bedeckten Tiegel zusammen geschmolzen, so erhält man einen Silberregulus, der beim Auflösen in Salpetersäure gelatinöse Klumpen von Kieselsäure zurücklässt.

Silberlegirungen. Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt.

Das Silber verbindet sich leicht mit *Selen.* Silber wird von Selendämpfen, von seleniger Säure und von Selenwasserstoffsäure geschwärzt. Die Verbindung lässt sich sehr leicht sowohl auf nassem Wege, durch Fällung eines Silbersalzes mit Selenwasserstoffgas, als auf trockenem Wege, durch Zusammenschmelzung von Silber mit Selen, bewerkstelligen. Das

auf nassem Wege dargestellte Selensilber schmilzt leicht zu einer silberweifsen Kugel, welche sich etwas ausplatten lässt, und welche sich vom Selen weder durch Röstung noch durch Schmelzung mit Borax, Alkali oder Eisen ganz befreien lässt, welches letztere sich darin zu einer körnigen, dunkel gelbgrauen Verbindung auflöst. Wird gefälltes Selensilber mit mehr Selen vermischt und geschmolzen, so nimmt es noch eine neue Menge davon auf, welche es im Glühen behält. Es schmilzt mit spiegelnder Oberfläche, und ist nach dem Erkalten grau und weifs. Die zugesetzte Menge kann durch Röstung verjagt werden. Das Selensilber ist eine sehr starke Selenbase. Das gefällte Selensilber besteht aus 73,16 Thln. Silber und 26,84 Thln. Selen, oder aus 1 Atom von jedem, $AgSe$. In dem durch Schmelzung mit Selen gesättigten Selensilber nimmt das Silber doppelt so viel Selen auf, und es besteht aus 57,68 Thln. Silber und 42,32 Thln. Selen $= AgSe^2$.

Die Verbindung von *Tellur* mit Silber kommt natürlich vor; sie ist in den siebenbürgischen Golderzen als Tellurbase mit Goldtellurid verbunden, theils allein, theils in Begleitung von Tellurblei. In ziemlich bedeutender Menge kommt das Tellursilber im Altaï in der Grube Savodinsky vor; es bildet eine metallische, grobkörnige, weiche und halbgeschmeidige Masse; seine Farbe ist zwischen Stahlgrau und Bleigrau. Es besteht aus einem Atom von jedem Element, $AgTe$, und enthält nur eine geringe Menge Schwefelsilber eingemischt.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon selbst im strengsten Feuer. Diese Verbindung kommt, wiewohl selten, in der Natur vor; von den Mineralogen wird sie *Arseniksilber* genannt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Silber beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujar's Versuchen. Die Verbindung ist blassbraun, schwammig und etwas streckbar.

Mit *Molybdän* giebt es ein graues, körniges und sprödes Gemisch.

Silber und *Antimon* geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während das Antimon zu Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird *Antimonsilber* genannt.

Das Silber kann mit *Iridium* legirt werden, ohne seine

Geschmeidigkeit zu verlieren; mit Salpetersäure behandelt, löst sich das Silber auf, und das Iridium bleibt als Pulver zurück.

Mit *Wismuth* verbindet sich das Silber leicht zu einem spröden Gemische, aus welchem sich, wie aus bleihaltigem Blei, das Wismuth auf der Capelle abtreiben lässt.

Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Dagegen ist ein Gemisch von 1 Thl. Silber mit 2 Thln. Zinn etwas streckbar. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspäne mit Quecksilberchlorid zu destilliren.

Silber und *Blei* schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemisch ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, wie ich schon erwähnt habe und weiter unten näher anführen werde.

Silber und *Zink* geben eine feinkörnige, spröde Metallmasse.

Schmilzt man *Nickel* und Silber, etwa zu gleichen Theilen, zusammen und lässt den Tiegel langsam erkalten, so bekommt man zwei getrennte Metallschichten, wovon die untere nickelhaltiges Silber und die obere silberhaltiges Nickel ist, beide mit einem nur geringen Gehalt des andern Metalls. Eben so verhält sich *Kobalt;* das Silber wird durch den geringen Kobaltgehalt spröde, und das Kobalt durch den geringen Silbergehalt weifser.

Eisen und Silber schmelzen leicht zusammen, und können nicht durch Abtreibung mit Blei getrennt werden, sondern das Gemisch muss entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter geschieden werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemisch mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde.

Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden, und können durch Cupellirung von einander getrennt werden.

Kupfer und Silber lassen sich leicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Eine Verbindung der Art bildet unser gewöhnliches verarbeitetes Silber, welches darum mit Kupfer versetzt wird, weil es dadurch an Härte gewinnt und sich weniger leicht abnutzt, ohne bemerklich an Geschmeidigkeit zu verlieren. Das verarbeitete kupferhaltige Silber ist weifs, wie-

wohl weniger weifs, als das vollkommen reine. Durch ein gröfseres Verhältniss an Kupfer wird es röthlich.

Die Quantität von Silber in einem mit Kupfer legirten Silber wird durch den Ausdruck löthig bezeichnet; hierdurch wird angegeben, wie viel reines (feines) Silber in einer Mark enthalten ist. Eine Mark (= $1/2$ Pfund) hat 16 Loth oder 288 Grän. Eine feine Mark ist = 16 Loth reinen Silbers. Ein verarbeitetes Silber, welches auf 16 Loth, 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer enthält, wird 14löthiges Silber, eines, welches nur 12 Loth Silber enthält, wird 12löthiges Silber genannt, u. s. w. Der schwedische Speciesthaler enthält auf die Mark 14 Loth und 1 Grän feines Silber, und wiegt $2^2/_3$ Loth Münz gewicht oder etwas weniger als $2^2/_{11}$ Loth Victualiengewicht. Der preufsische Thaler enthält $1^1/_7$ Loth oder $20^4/_7$ Grän feines Silber. $10^1/_2$ preufs. Thaler wiegen 1 Mark, und enthalten 216 Grän feines Silber, 14 Thaler enthalten also 1 feine Mark. In Frankreich wird der Silbergehalt nach Tausendtheilen bestimmt, und das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ bezeichnet. Die französische Silbermünze hat einen Silbergehalt von $^{900}/_{1000}$, oder sie enthält in 1000 Theilen 900 Thle. Silber. — Da man bei der Ausmünzung im Grofsen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder, wie man sagt, Schrot und Korn, etwas gröfser oder geringer als die Vorschrift sein kann, was jedoch niemals so bedeutend werden darf, dass nicht die Münze in einem gröfseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen verarbeitete Silber muss, nach den Verordnungen, 13 Loth $4^1/_2$ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von $2^1/_4$ Grän. Um die Silberarbeiter zu hindern, den Käufer durch einen zu grofsen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controlwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinen Silbergehalt geprüft und, wenn es nachher richtig befunden, mit dem Stempel des Control-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controlirtes Silber. Findet es sich, dass das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniss, es mit dem Stempel zu versehen, aber dies geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Dies ist

so eingerichtet, dass der Fabrikant dabei am meisten leidet, denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen grofsen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, dass die Arbeit weniger als 13löthig ist, so wird sie bei dem Controliren zerschlagen, und die Stücke werden dem Fabrikanten wieder zugestellt. Die Controlirung geschieht auf die Art, dass ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolirten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber zurücklässt; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit erfordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Bleies und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Cupelliren, Abtreiben auf der Capelle, und sie gründet sich darauf, dass das Bleioxyd mit dem Kupferoxyd eine schmelzbare Masse bildet, die vom Metall selbst abfliefst und in die Poren der Capelle, auf welcher man das Metallgemisch verbrennt, eindringt.

Die Capelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einem Gemenge von beiden. Sie wird auf die Art verfertigt, dass eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Capelle werden soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt und diese nachher mit einem Stahlstempel, dessen Bodenfläche polirt ist, und ungefähr dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stempel wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestofsen, und man muss alle Asche auf einmal einlegen, weil sich sonst die Capelle beim Gebrauch in Schichten trennt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauche geglüht. Ein Theil vom Gewichte der Capellmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Thle. Blei gebildete Oxyd ein, wonach man also die Gröfse der Capelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, so wird 1 Thl. Kupfer von 6 Thln. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muss eine weit gröfsere Quantität Blei dazu angewandt

werden. Man hat die Menge des erforderlichen Bleies nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Thl. Kupfer mit 30 Thln. Silber erfordern 128 Thle. Blei, mit 15 Thln. Silber 96 Thle. Blei, mit 7 Thln. Silber 64 Thle. Blei, mit 4 Thln. Silber 56 Thle. Blei, mit 3 Thln. Silber 40 Thle. Blei, mit 1 Thl. Silber 30 Thle. Blei, mit $\frac{1}{3}$ Silber 20 Thle. Blei, und mit $\frac{1}{15}$ Silber 17 Thle. Blei. — Es versteht sich, dass das Blei, dessen man sich hierzu bedient, ganz silberfrei sein muss; oder wenn es Silber enthält, so muss dieser Gehalt auf's Genaueste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16- bis 1löthiges Silber, dieser ist, wie ich beim Golde schon anführte, eine feine, schwarze Kieselschieferart, die glatt geschliffen ist, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt werden kann. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so, dass man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit am nächsten zu liegen scheinen, und schliefst dann von dem Striche der Probirnadel, der mit der Farbe des mit dem Silber gemachten Striches am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt des letzteren. Das Silber wird darauf mit einem polirten Hammer auf einem polirten Amboss zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein Stückchen dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird*).

*) Statt dieser Probirnadeln nimmt Oersted dieselben Legirungen in Gestalt von Platten, und bringt zwischen denselben und dem zu probirenden Silber einen elektrischen Strom hervor, den er durch einen sehr empfindlichen elektromagnetischen Multiplicator gehen lässt, indem er beobachtet, ob die Nadel westlich oder östlich abweicht. Hierdurch findet man, ob die Silberprobe feiner oder geringhaltiger als die Probeplatte ist. Man wählt alsdann eine andere Platte, die sich der Silberprobe mehr nähert, beobachtet ihre Wirkung, und findet so in wenigen Augenblicken diejenige heraus, welche sich der Silberprobe am meisten

Die Operation wird in einem eigenen Ofen, dem Cupellir- oder Probirofen, in welchen eine backofenförmige Muffel eingesetzt ist, vorgenommen*). Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Capellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf den halben Boden weifsglüht, ist sie zum Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Capelle ein, welche allmälig tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in die Muffelöffnung eine glühende Kohle. Nachdem die Oberfläche des Bleies in Bewegung gekommen ist, oder wenn es, wie man sagt, treibt, so legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf die innere Kante der Capelle, und mit der Vorsicht, dass die glatte Oberfläche der Capelle nicht davon gerieben oder beschädigt werde. Man vermindert dann die Hitze dadurch, dass die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich treibe, wobei ein kleiner Rauch von ihm in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei in einem gleichmäfsigen Treiben, welches das eben beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indess auf der anderen Seite, dass die Temperatur nicht so niedrig werde, dass das Bleiglas nicht mehr fliefst. Je mehr Blei verbrannt ist, um so schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in die Oeffnung der Muffel, bis das Silber geblickt hat, das heifst, bis das Silber, wenn alles Blei verbrannt ist, mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man lässt es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleigas von der Capelle eingesogen werde, und lässt darauf das Silber durch allmäliges Hervorrücken der Capelle langsam abkühlen; sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heifs wie es ist, vom Boden der Capelle ab. Je gröfser das Korn ist, um so mehr Vorsicht muss man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen

nähert. Indem man abwechselnd Säuren, kaustische Alkalien oder Salze als flüssige Leiter anwendet, kann man selbst entdecken, ob das Silber, aufser mit Kupfer, noch mit anderen Metallen legirt sei.

*) Siehe diese Artikel im letzten Theile.

soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt dieses. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen oxydirbaren Metallen. Goldarbeiter verrichten im Grofsen diesen Process, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers auf den Silberwerken macht.

In neuerer Zeit indessen hat man diese Prüfungsmethode für den Grofshandel mit Silber nicht zuverlässig genug gefunden, da sehr unbedeutende Umstände, die sich weder vermeiden, noch reguliren lassen, Verschiedenheiten zwischen den mit demselben Silber angestellten Proben veranlassen, Verschiedenheiten, die, ungeachtet aller im Uebrigen angewandten Genauigkeit, bis zu $1/_2$ Proc., und bei geringerer Sorgfalt des Probirers selbst bis zu $2/_3$ und $9/_{10}$ eines Proc. gehen können. Besonders trifft diese Unsicherheit bei Silber ein, welches zwischen 50 und 90 Proc. Silber enthält. Bei reinerem, so wie auch bei stärker legirtem Silber giebt die Cupellation ziemlich gut übereinstimmende Proben. Aber gerade solches Silber mit den genannten Gehalten wird am meisten der Probirung unterworfen. Aus diesen Gründen hat Gay-Lussac eine Probirungsmethode auf nassem Wege eingeführt, die in Frankreich schon allgemein im Gebrauch ist und es wahrscheinlich auch bald in anderen Ländern sein wird. Diese Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Menge des zu prüfenden Silbers in reiner Salpetersäure auflöst, und beobachtet, wie viel von einer Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalt zur genauen Ausfällung des Silbers erforderlich ist. Das Silber wird dabei als Chlorsilber niedergeschlagen, welches sowohl in Wasser als in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist. Der Silbergehalt wird dabei nicht aus dem Gewichte des gefällten Chlorsilbers, sondern nach dem Gewichte, oder besser nach dem Mafse der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt. Dass das Silber vollständig niedergeschlagen sei, erkennt man leicht daran, dass bei fernerem Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzlösung zur gefällten Flüssigkeit keine weitere Unklarheit entsteht. In einer Flüssigkeit, die 100 Gramm wiegt, verursacht ein Silber-Niederschlag, der nicht mehr als 1 Milligramm wiegt, schon ein ganz deutliches

Milchigwerden, und hat sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt, so ist die Unklarheit, die durch Fällung von $1/4$ Milligramm Silber entsteht, noch ganz deutlich zu bemerken. Die gefällte Flüssigkeit wird eine oder höchstens zwei Minuten lang sehr stark geschüttelt, wodurch sie sich nach wenigen Augenblicken so gut klärt, dass die Unklarheit, die durch Fällung von $1/2$ Milligramm unausgefälltem Silber bewirkt wird, sichtbar werden kann. Die Gegenwart von Kupfer, Blei oder anderen Metallen ändert nicht im geringsten die Quantität Kochsalz, die zur Ausfällung eines gegebenen Gewichts Silber erforderlich ist. Wendet man von der Silberprobe einen Gramm an, so muss die Kochsalzlösung so eingerichtet sein, dass, wenn man wägt, gerade 100 Gramm davon zur Niederschlagung von 1 Gramm Silber erforderlich sind, oder 100 Cub. Centimeter, wenn man die verbrauchte Salzlösung durch das Mafs bestimmt, was stets das Bequemste ist. Diese Quantität der Kochsalzlösung wird in einem in 1000 Theile getheilten Gefäfse abgemessen, und dadurch der Silbergehalt ohne alle Rechnung gefunden, weil die Anzahl von Tausendtheilen der Lösung, die zur Ausfällung erforderlich war, genau die Anzahl von Tausendtheilen von reinem Silber ist, die man in der Probe gefunden hat. Um zu diesen Proben nicht ein besonders gereinigtes Kochsalz anwenden zu müssen, was bei einer beständig fortgehenden Silbercontrole nicht unbedeutende Kosten verursachen würde, macht Gay-Lussac von gewöhnlichem käuflichen Kochsalz eine Auflösung in einer nicht so genau bestimmten Menge Wasser, und bestimmt mit der gröfsten Genauigkeit, wie viel davon zur Ausfällung von 1 Gramm reinem Silber erforderlich ist. Nachdem diese Quantität dem Gewichte oder Mafse nach bekannt ist, wird die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 100 Gramm dem Gewichte nach, oder 100 Cub. Centimeter dem Mafse nach, je nachdem man Gewicht oder Mafs anwendet, gerade 1 Gramm Silber ausfällen. Waren z. B. 28 Grm. oder Cub. Centimeter zur Ausfällung des Silbers nöthig, so werden für jede 28 Grm. oder Cub. Cent. der übrigen Salzlösung 72 Grm. oder Cub. Cent. destillirtes Wasser zugesetzt. Diese Lösung heifst Normallösung. Dieselbe wird mit ihrem 9fachen Gewichte oder Volumen Wasser verdünnt und heifst dann Decimallösung. Da in einer Probe der Silbergehalt gewöhnlich annähernd be-

kannt ist, so wird der gröfste Theil des Silbers zuerst mit der Normallösung ausgefällt, und die Fällung mit der Decimallösung beendigt, wovon ein oder einige überschüssig zugesetzte Tropfen auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben. Alsdann werden die verbrauchten Tausendtheile aus beiden Flüssigkeiten in der Art addirt, dass in der Decimallösung 10 Tausendtheile gleich sind mit einem der Normallösung. Bedient man sich des Mafses, so hat die Temperatur auf das angewandte Mafs einen Einfluss, der nicht vernachlässigt werden darf, der aber leicht dadurch in Rechnung zu bringen ist, dass man die Ausdehnung beider Flüssigkeiten für jede geänderte Gradzahl ein- für allemal bestimmt. Zu diesem Behuf hat Gay-Lussac Tabellen berechnet und bekannt gemacht, welche die Volumen-Veränderung über und unter der Normaltemperatur, die + 15° ist, angeben. Auch hat derselbe zu diesen Proben eigene, sehr bequeme Mafsgefäfse erfunden. Auf diese Weise lässt sich eine weit gröfsere Genauigkeit als durch die Capellenprobe erreichen; auch gewinnt man an Zeit, wenn viele Proben auf einmal gemacht werden. Dagegen können die Proben auf nassem Wege nicht mit so kleinen Quantitäten wie die auf trockenem vorgenommen werden, und eignen sich daher am besten zur Probirung von gröfseren Silberposten und für die Münzen. Uebrigens beruht die Sicherheit dieser Probirmethode sowohl auf Handgeschicklichkeit und Uebung, als auf einer richtigen Beobachtung des Momentes, wann die Fällung beendigt ist.

Um das Silber vom Kupfer zu reinigen, giebt es noch mehrere Methoden:

1. Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Grofsen bedient, und die darin besteht, dass man silberhaltiges Kupfer mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Blei schmilzt, die geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgiefst, und diese darauf in einem eigenen Ofen einer Hitze aussetzt, die hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer, zu schmelzen. Das Blei und das Silber fliefsen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt.

2. Das kupferhaltige Silber wird in Salpetersäure aufgelöst, und durch hineingestelltes Kupfer gefällt. Diese Methode wird sehr allgemein im Grofsen ausgeführt, dabei aber statt

Salpetersäure, Schwefelsäure zur Auflösung des Silbers angewandt. Diese Auflösung geschieht gewöhnlich in grofsen Platingefäfsen. Aus der kupferhaltigen schwefelsauren Silberlösung wird das Silber durch hineingestellte Kupferplatten in Gestalt eines grauen Metallpulvers niedergeschlagen, welches gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Salpeter und Borax in einem Tiegel zusammengeschmolzen wird, wobei der Salpeter die kleine Menge mit niedergeschlagenen Kupfers oxydirt und verschlackt. Diese Methode gewährt zweierlei Vortheil, erstlich, dass hierbei so viel Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) als Nebenproduct gewonnen wird, dass dadurch ein grofser Theil der Scheidungskosten gedeckt wird, und zweitens, dass man den geringen Goldgehalt im Silber, der $1/_{1000}$ bis $1/_{1200}$ beträgt, dabei zugleich gewinnt. Dieses Gold bleibt, während sich Kupfer und Silber auflösen, ungelöst zurück.

3. Man löst das legirte Silber in Salpetersäure auf, und schlägt daraus das Silber, wie schon angeführt wurde, durch Kochsalzlösung nieder.

4. Das legirte Silber wird in Salpetersäure aufgelöst und das Kupferoxyd durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; dies lässt sich aber nicht so treffen, dass nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder.

Der Silbermünze und silbernen Geschirren giebt man eine weifsere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weifssieden nennt, und welche so geschieht, dass man das Silber mit einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz oder mit verdünnter Schwefelsäure kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, während das Silber an der äufsersten Oberfläche rein zurückbleibt. Im Kleinen erreicht man dasselbe durch Waschen mit kaustischem Ammoniak.

Die Anwendung des Silbers ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silberoxyd wird in der Heilkunde angewandt.

8. Quecksilber. (*Hydrargyrum.*)

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt nur sparsam und an wenigen Stellen vor;

nur in geringer Menge findet es sich gediegen, in Gestalt kleinerer und gröfserer Tropfen in Thonschiefer und Sandstein; noch seltener findet man es als Quecksilberchlorür und als Selenquecksilber. Am häufigsten kommt das Quecksilber mit Schwefel verbunden oder als Zinnober vor. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind bei Moschel im baierischen Rheinkreise, zu Idria in Illyrien, zu Horzowitz in Böhmen, zu Almaden in Spanien, in China, und in Ost- und Westindien.

Aus den zinnoberhaltigen Erzen wird das Quecksilber auf verschiedene Weise gewonnen. Im baierischen Rheinkreise, wo man diese Operation am vollkommensten ausführt, wird das ausgesuchte Erz mit zu Staub gelöschtem kaustischen Kalk gemengt, das Gemenge in gusseiserne Retorten gefüllt und bei allmälig verstärkter Hitze das Quecksilber abdestillirt. Dasselbe wird in thönernen, mit Wasser gefüllten Vorlagen aufgefangen, welche an die Retorten anlutirt werden. Diese Operation beruht darauf, dass der Schwefel des Zinnobers von der Kalkerde gebunden, und das Quecksilber frei wird. — In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, dass die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von den Werken wird das Quecksilber theils in Hammel- oder Kalbfellen, theils in zugeschraubten Flaschen von Schmiedeeisen in den Handel gegeben.

Das auf diese Art erhaltene Quecksilber ist ziemlich rein. Indessen ist das käufliche Quecksilber gewöhnlich durch fremde Metalle verunreinigt, von denen es durch Destillation befreit werden kann. Diese geschieht am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten, in welche man vorher $1/3$ oder $1/4$ vom Gewichte des Quecksilbers Eisenfeile oder besser Drehspähne von geschmeidigem Eisen eingelegt hat. An die Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, in die der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, dass er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einem Rohr von Papier verlängert werden, um nämlich zu verhindern, dass nicht das heifse Quecksilber unmittelbar auf das Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Vollkommen rein kann jedoch das

Quecksilber auf diese Weise nicht erhalten werden, theils weil es im Kochen Tröpfchen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur durch Destillation eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen reinen Zinnobers und Kalkerde oder Eisenfeile, oder von Zinnober mit seinem 6fachen Gewichte Mennige, in welchem letzteren Falle Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hierbei das Quecksilber im Augenblicke der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstofsen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden. Gewöhnlich ist das destillirte Quecksilher mit Wismuth verunreinigt; dies soll, nach Serullas, sehr leicht zu entdecken sein, wenn man einen Tropfen Kaliumamalgam hineinbringt und Wasser darauf giefst; es bilde sich alsdann auf der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzes Pulver, welches noch sichtbar werde, wenn das Quecksilber nur $^1/_{1200}$ Wismuth enthält.

Die beste von allen Methoden, das Quecksilber frei von fremden Metallen zu bekommen, besteht darin, dass man Quecksilberoxyd in einem Destillationsgefäfse durch Erhitzung zersetzt. Wir haben schon im Bd. I, S. 124 gesehen, dass das Quecksilberoxyd bei einer gewissen Temperatur in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt wird, die sich beide verflüchtigen, von denen aber das Quecksilber wieder condensirt wird. Die fremden Metalle bleiben dann unreducirt in der Retorte zurück. Aber das Quecksilber besitzt dieselbe Eigenschaft wie das Silber, nämlich im geschmolzenen Zustande Sauerstoffgas zu absorbiren, und deshalb ein wenig Sauerstoffgas aus der Atmosphäre dieses Gases aufzunehmen, in welcher es sich condensirt. Dieses Gas ist im Anfange darin nur als eingesogenes Gas enthalten, fängt aber bald nachher an sich mit dem Metall zu vereinigen, in Folge dessen dasselbe dann fliefst mit Zurücklassung von einem Schwanz, und sich bald mit einer gelblichen Haut bedeckt und ein gelbes

Pulver absetzt. Wird das Quecksilber dann mit Salzsäure übergossen, so löst sich das Oxyd auf, worauf das Metall durch Waschen und Trocknen rein erhalten werden kann. Man kann auch den Sauerstoff daraus entfernen, wenn man das destillirte Quecksilber einige Augenblicke lang in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas siedend erhält, wodurch in Folge einer katalytischen Einwirkung des heifsen Quecksilbers Wasser gebildet wird.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist glänzend und seine Farbe dem Silber sehr ähnlich; es fliefst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metalle verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schiefst im Erstarren in regelmäfsigen, octaëdrischen Krystallen an. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,03332, nach Dulong und Petit = 0,0318. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach Cavendish und Brisson, 13,568, oder, nach Biddle, 13,613; nach Kupffer ist es bei + 4° = 13,5886, bei + 17° = 13,5569, und bei + 26° = 13,535. Nach Schulze's Berechnung ist das spec. Gewicht des erstarrten Quecksilbers = 14,391. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird von der Wärme in allen Temperaturen, bis zum Siedepunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach Heinrich's Versuchen, bei + 356¼°, oder, nach Dulong und Petit, bei + 360°. Nach Dumas ist das spec. Gewicht des gasförmigen Quecksilbers 6,976. Ungeachtet seines hohen Siedepunkts verdampft jedoch das Quecksilber bei viel niedrigeren Temperaturen. Legt man einen Tropfen Quecksilber auf den Boden einer Flasche, und befestigt an dem Pfropfe derselben ein Goldblatt, so wird dasselbe, nach Faraday's Beobachtung, nach einigen Tagen während einer Temperatur von + 20° bis 25°, amalgamirt; bei 0° findet dies nur dann statt, wenn das Goldblatt sehr nahe über dem Quecksilber hängt. Nach Stromeyer's Beobachtung kann sich das Quecksilber bei + 60° bis 80° in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Kocht man daher Wasser in

einem Destillationsgefäfse über Quecksilber, so findet man Quecksilberkugeln in dem überdestillirten Wasser. Mit Quecksilber gekochtes Wasser enthält nach dem Erkalten eine geringe Spur von Quecksilber. Man hatte in der Heilkunde die Erfahrung gemacht, dass dieses Wasser, als inneres Heilmittel angewandt, die Eigenschaft besitzt, Intestinalwürmer zu tödten. Dies veranlasste eine Untersuchung von Wiggers, welcher fand, dass das mit Quecksilber gekochte und darauf filtrirte Wasser, wenn man es mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, eine unverkennbare Spur von einem salpetersauren Quecksilbersalz zurücklässt. Sie war inzwischen so geringe, dass Wiggers die Vermuthung aufstellt, dass sie von zurückgehaltenem Quecksilbergas herrühren könnte.

Böttger giebt an, dass sich das Quecksilber durch Schütteln mit concentrirter Acetylsäure zu dem feinsten Mehl zertheilen lässt, ohne nachher in der Ruhe wieder zu gröfseren Kugeln zusammenzufliefsen.

Das Atom des Quecksilbers wiegt 1265,823, und wird mit Hg bezeichnet. Das Doppelatom, Hg, wiegt 2531,645. Zufolge der Berechnung nach dem Atomgewichte muss das specifische Gewicht des Quecksilbers in Gasform = 13,99 sein. Das durch Wägungsversuche gefundene Resultat kommt der halben Zahl sehr nahe. Aber es verhält sich mit dem Quecksilber, wie mit dem Schwefel und dem Phosphor, dass es nämlich in seine gasförmigen Verbindungen mit dem specifischen Gewichte eintritt, welches es nach der Berechnung haben muss. Das Quecksilberchlorür, welches aus 1 Atom oder Volum von jedem seiner Bestandtheile besteht, die darin nach gewöhnlichen Verhältnissen ohne Condensation verbunden sein müssen, hat nach Dumas 8,35 und nach Mitscherlich 8,26 specifisches Gewicht. Berechnet man es nach 1 Volum Quecksilber = 13,99 und 1 Volum Chlorgas, verbunden ohne Condensation, so erhält man 8,21.

Quecksilberoxyde. Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Chlorwasserstoffsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber von Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedepunkt des

Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, es oxydirt sich und bildet glühende Funken. Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

1. *Quecksilberoxydul.* Nach Donovan wird es aus Quecksilberchlorür, welches auf nassem Wege dargestellt worden ist, bereitet, indem man dasselbe wohl auswäscht und mit einer starken Lösung von Kalihydrat im Ueberschuss übergiefst, mit der es dann bei höchstens $+30^0$ und beim Abschluss des Sonnenlichts digerirt wird. Fällt unmittelbares Sonnenlicht darauf, so zersetzt es sich leicht, indem Oxyd und metallisches Quecksilber gebildet wird. Die Chlorverbindung ist zersetzt, wenn sich eine kleine Probe von dem Oxydul nach dem Auswaschen in Essigsäure auflöst, ohne dabei Chlorür zurückzulassen. Uebergiefst man es mit Salzsäure im Ueberschuss, und theilt es dieser eine Portion Chlorid mit, so dass die abgegossene saure Flüssigkeit beim Sättigen mit kaustischem Ammoniak einen weifsen Niederschlag giebt, so hat sich das Oxydul in Metall und in Oxyd getheilt, und die Operation ist dann missglückt. Salzsäure verwandelt das reine Oxydul in Chlorür, ohne dass sich etwas davon auflöst. Man kann das Oxydul auch aus sublimirtem Quecksilberchlorür bereiten, aber dann muss dieses äufserst fein geschlämmt worden sein.

Duflos bereitet es aus salpetersaurem Quecksilberoxydul auf zweierlei Weise: a) Man vermischt 1 Theil starker Kalilauge mit 16 Theilen Alkohol von 0,90 specifischem Gewichte, und nimmt von dieser klaren Flüssigkeit $^1/_{12}$ ab. In die übrigen $^{11}/_{12}$ tropft man unter fortwährendem Umrühren eine frisch bereitete Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, bis die Flüssigkeit gesättigt ist und anfängt, Lackmuspapier zu röthen, worauf man das abgenommene $^1/_{12}$ hinzufügt und damit gut durchschüttelt. Das abgeschiedene Oxydul wird auf ein Filtrum genommen und, nachdem die spirituöse Flüssigkeit abgelaufen ist, mit lauwarmem Wasser gut ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. b) Man vermischt 1 Theil concentrirtes kaustisches Ammoniak mit 12 Theilen Alkohol von 0,833 specifischem Gewichte, und tropft auf ähnliche Weise

salpetersaures Quecksilberoxydul unter Umrühren hinein, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, worauf das abgeschiedene Oxydul abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird. Das mit Kali bereitete Oxydul ist schwarz mit einem Stich in's Grüne, aber das mit Ammoniak gefällte ist rein schwarz. Beide sind nach Duflos rein. Man muss es in einem undurchsichtigen Gefäfse aufbewahren.

Das Oxydul ist ein schwarzes Pulver, von 10,69 specif. Gewichte nach Herapath, welches, im Tageslichte sowohl als bei + 100°, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung gar keine Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockener Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die älteren Lehrbücher führen an, dass sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln lasse, und dass Boerhave es erhalten habe, als er eine bis zu $^1/_4$ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hätte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht ableugnen; aber es ist gewiss, dass der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer anderen Bedingung gelingt, als dass sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpentin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxydul scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der gröfsere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt mit dem Pistill darauf, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben weggenommen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, dass alle die pharmaceutischen Präparate, die durch Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett,

Gummiauflösung u. a. m. gebildet werden, das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist nicht untersucht.

Nach Sefström besteht das Quecksilberoxydul aus:

	Procente.	Atome.
Quecksilber . . .	96,20 . .	2
Sauerstoff. . . .	3,80 . .	1

Atomgewicht: 2631,645 = Hg^2O oder $\dot{Hg}$.

2. *Quecksilberoxyd.* Es entsteht, wenn Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, oder durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Auf erstere Weise wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben gieſst man Quecksilber, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt nun den Kolben auf eine Sandkapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, dass das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung verhindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmälige Umwechselung der Luft statt, in dem Maſse, als der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmälig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. — Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn dasselbe in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich kein Stickoxydgas aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickelt. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Theile Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit 3½ Theilen metallischem Quecksilber durch Reiben vermischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich daraus kein Geruch von Stickstoffoxydgas mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmäſsig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen kry-

stallisirtes Pulver von 11,074 specif. Gewicht im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; aber man setzt einen grofsen Werth darauf, es krystallinisch zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, dass der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, dass sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöhe, dass das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist aufserdem nöthig, dass sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, frei von Chlor gewesen sei, als dass das Brennen in einem bedeckten Platintiegel geschehe, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyds; denn ein Oxyd von der schönsten Beschaffenheit kann noch ein wenig Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Oxyds beweist auch nicht, dass dieses unrein sei, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. Man wendet das rothe Quecksilberoxyd als Arzneimittel an, und innerlich vorzugsweise das durch Kochen des Metalls bereitete, da die Aerzte eine Verschiedenheit in der Wirkung zwischen diesem und dem aus dem salpetersauren Salze bereiteten Oxyde gefunden haben wollen, was in einem Salpetersäuregehalt in dem letzteren Oxyde begründet sein kann. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, worauf man es auswäscht und trocknet. Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citrongelbes Pulver nieder, welches sehr fein zertheiltes Queck-

silberoxyd ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, dass das Alkali vorwalte, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz. Das so auf nassem Wege dargestellte Oxyd enthält kein chemisch gebundnes Wasser. Pelouze hat gezeigt, dass es zu anderen Körpern ein viel gröfseres Vereinigungsstreben hat, als das auf trocknem Wege bereitete Oxyd (Vergl. Thl. I. p. 591); auch werde es in höherer Temperatur viel rascher reducirt, als jenes. Pelouze glaubte sogar zu finden, dass das auf trocknem Wege gebildete Oxyd eine höhere Temperatur zur Zersetzung bedürfe; allein Gay-Lussac zeigte, dass beide bei derselben Temperatur zersetzt werden und dass der Unterschied nur in der Schnelligkeit liegt, was Gay-Lussac dem krystallinischen Zustand und der gröfseren Dichtigkeit des auf trocknem Wege bereiteten Oxyds zuschreibt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie verschiedene isomerische Modificationen sind, unter einander verschieden wie schwarzes und rothes Quecksilbersulfuret, und gelbes und rothes Quecksilberjodid.

Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, weil die Reduction bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, dass man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei blofs das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu enthalten. Es überzieht sich immer mit einem Häutchen, und kann nicht zu Thermometern und Barometern angewandt werden, in denen es nach kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovan's Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so dass, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und blofs einen Tropfen schwaches,

kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht.

Das Verhalten des Quecksilberoxyds zu den Alkalien und Erden ist noch gröfstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weifsen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurücklässt. Das Ammoniak löst nichts davon auf.

Nach Sefström besteht das Quecksilberoxyd aus:

	Procente.	Atome.
Quecksilber . . .	92,68 . .	1
Sauerstoff . . .	7,32 . .	1

Atomgewicht: 1365,823 = HgO oder $\dot{Hg}$.

Berechnet man die Zusammensetzung der Quecksilberoxyde nach dem von Dumas gefundenen specif. Gewicht des Quecksilbergases, so würde das Quecksilberoxyd auf 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Quecksilbergas, und das Quecksilberoxydul auf 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Quecksilbergas enthalten. — Die Verbindung des Quecksilberoxyds mit Ammoniak besteht nach Mitscherlich aus 3 Atomen Oxyd, 3 Aequiv. Ammoniak und 4 Atomen Wasser $= 3\dot{Hg}NH^3 + 4\dot{H}$.

Das in den Apotheken vorräthige Quecksilberoxyd ist zuweilen absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl verfälscht. Dieses wird durch das Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleiben. Man bemerkt dies auch, wenn das Oxyd zum äufserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Bleisuperoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkler wird.

Stickstoffquecksilber wurde 1841 von Plantamour entdeckt. Es wird erhalten, wenn man das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd in einer, an einem Glasrohr ausgeblasenen Kugel einem langsamen Strome von wasserfreiem Ammoniakgas aussetzt, bis es damit gesättigt ist, wozu wenig-

stens 12 Stunden erforderlich sind. Dann wird die Kugel, während man den Gasstrom beschleunigt, in ein Oelbad eingesenkt, dessen Temperatur zwischen + 120° und 140° erhalten wird. Der Gasstrom wird fortgesetzt, so lange sich noch Wasser entwickelt. Das Stickstoffquecksilber bildet sich nicht, wenn man das Quecksilberoxyd ohne vorhergegangene Sättigung mit Ammoniak sogleich bei + 120° der Einwirkung von Ammoniakgas aussetzt; man erhält dann nur ein Gemenge von Quecksilberoxydul mit feinen Kugeln von reducirtem Quecksilber. Da es leicht der Fall ist, dass sich nicht der ganze Oxydgehalt in Stickstoffquecksilber verwandelt, oder dass sich eine Portion Oxydul bildet und eingemengt bleibt, so kann man die Masse nach dem Erkalten mit verdünnter, reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure behandeln, worin sich jene auflösen mit Zurücklassung von Stickstoffquecksilber, welches dann ausgewaschen und getrocknet wird.

Das Stickstoffquecksilber ist ein schwarzbraunes, nicht im mindesten metallisches Pulver. Es ist hart und nimmt, wenn man es langsam gegen polirten Stahl drückt, eine glänzende leberbraune Oberfläche an, aber es bekommt dadurch keinen Metallglanz. Erhitzt man es bis zu einer Temperatur, die + 100° übersteigt, so detonirt es mit grofser Gewalt, und mit einem scharf begrenzten, rothblauen Feuer. Hat man es auf ein dünnes Metallblech gelegt, so schlägt es gewöhnlich ein Loch mit niedergebogenem Rande hindurch, und in ein etwas festeres schlägt es eine tiefe Grube ein. Es detonirt auch durch einen Hammerschlag, selbst durch den Druck mit einem harten Körper. Die Wirkung ist fast so gewaltsam, wie die von Jodstickstoff. Aber es ist bei weitem nicht so gefährlich zu handhaben, wie dieser. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt es sich bis zur Detonation; von verdünnter Schwefelsäure wird es im Sieden aufgelöst zu einem Gemisch von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Quecksilberoxyd, von welchem letzteren sich jedoch ein Theil in Gestalt eines gelben basischen Salzes (Turpethum minerale) abscheidet. Concentrirte Salpetersäure löst es bei + 40 zu einem Doppelsalz von Ammoniumoxyd und Quecksilberoxyd auf. Dasselbe geschieht auch mit Salzsäure. Wird es mit Pulver von Kalihydrat gemengt und erhitzt, so werden die Bestandtheile ohne Knall geschieden. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Quecksilber. . . .	95,546 . .	3
Stickstoff	4,454 . .	2

Atomgewicht: 3974,505 = Hg^3N. Es lässt sich unter gewissen Umständen mit Quecksilberchlorid und mit Quecksilberbromid vereinigen zu Verbindungen, die von Mitscherlich entdeckt worden sind, und welche bei diesen Salzen angeführt werden sollen. Es giebt auch eine Verbindung von Quecksilber mit Amid = $HgNH^2$, die aber nicht in isolirter Gestalt hervorgebracht werden kann, sondern nur in Verbindung mit Quecksilbersalzen, bei denen diese Verbindungen angeführt werden sollen.

Schwefelquecksilber. Mit Schwefel bildet das Quecksilber zwei Verbindungen, die in den Zusammensetzungsproportionen den beiden Oxyden entsprechen.

Das *Quecksilbersubsulfuret* wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Lösung von Kaliumsulfhydrat tropft, oder wenn man frisch gefälltes und noch feuchtes Quecksilberchlorür damit übergiefst. Dabei entwickelt sich Wasserstoffsulfid, während das Schwefelquecksilber abgeschieden wird, welches eine kohlschwarze Farbe hat. Weniger gut glückt die Bereitung desselben durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, weil die frei werdende Salpetersäure auf das Wasserstoffsulfid einwirkt; aber aus einer Auflösung von essigsaurem Quecksilberoxydul kann es dadurch niedergeschlagen werden. Es wird dann mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und über Schwefelsäure ohne Wärme getrocknet.

Es ist ein rein schwarzes Pulver, welches sich beim gelinden Erhitzen in Quecksilbersulfuret und in feine Quecksilberkugeln zersetzt, die sich deutlich zeigen, wenn man es dann in einem Mörser reibt, oder wenn man es unter einem guten Mikroskop betrachtet. Beim Erhitzen in einer Retorte destillirt zuerst Quecksilber davon ab, und darauf sublimirt es sich als das höhere, rothgefärbte Sulfuret (Zinnober). Es ist eine sehr starke Schwefelbasis, und besteht aus:

	Procente.	Atome.
Quecksilber . . .	92,64 . .	2
Schwefel	7,36 . .	1

Atomgewicht: 2732,81 = HgS oder $\acute{H}g$. Wenn es sich durch Wärme zersetzt, so wird das eine Quecksilberatom davon abgeschieden.

Quecksilbersulfuret. Das Quecksilber vereinigt sich in diesem Verhältnisse leicht mit Schwefel, sowohl durch Zusammenreiben in einem Mörser, als auch durch Zusammenschütteln unter Wasser und durch Schmelzen. In dem letzteren Falle entwickelt sich Wärme bei der Vereinigung, so dass sich der Schwefel entzündet, wenn das Gefäfs nicht bedeckt wird. Das Schwefelquecksilber bildet zwei sehr verschiedene isomerische Modificationen, von denen die eine kohlschwarz ist, und die andere eine schön rothe Farbe hat und die gewöhnliche rothe Malerfarbe, den Zinnober, bildet.

a) Schwarzes Quecksilbersulfuret wird, aufser auf die vorhin angeführte Weise, am besten erhalten, wenn man Wasserstoffsulfid in eine Lösung von Quecksilberchlorid leitet. Im Anfange bildet sich ein weifser Niederschlag, der eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Schwefelquecksilber ist, die aber, wenn darauf Wasserstoffsulfid in hinreichender Menge hinzukommt, vollständig in Schwefelquecksilber zersetzt wird. Es ist schwarz, pulverförmig, und bildet eine Schwefelbasis, deren Verbindungen mit Sulfiden im Allgemeinen auch schwarz gefärbt sind. Es wird in der Wärme durch Salpetersäure zersetzt, indem dieselbe das Metall daraus auflöst und den Schwefel zurücklässt. Diese Modification vereinigt sich, wenn sie durch Fällung aus Lösungen von Quecksilberoxydsalzen oder diesen entsprechenden Haloidsalzen mit Wasserstoffsulfid hervorgebracht wird, mit einem Theil von dem noch unzersetzten Salze, welches sich damit niederschlägt. Diese Verbindungen sollen bei den Salzen angeführt werden. Wir werden weiter unten sehen, dass es sich auch mit Schwefelalkali vereinigen kann.

b) Rothes Quecksilbersulfuret, Zinnober, entsteht aus dem ersteren immer dann, wenn man es bis zur Verflüchtigung erhitzt, wobei sich das Gas zu Zinnober condensirt. Aber es kann auch auf nassem Wege gebildet werden.

Auf trockenem Wege wird es auf folgende Weise bereitet: Man schmilzt 1 Theil Schwefel und giefst, unter stetem Umrühren und in kleinen Antheilen, 6 bis 7 Thle. Quecksilber zu. Beide Körper verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und

die Masse muss durch Bedeckung des Gefäfses vor dem Verbrennen geschützt werden. Man erhält eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zu feinem Pulver reibt und in einer Porzellanschale auf einer Sandcapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen Glaskolben gefüllt, dieser in einen Tiegel mit Sand eingesetzt, und die Masse bei Glühhitze sublimirt, während die Mündung des Kolbens nur unvollkommen verschlossen ist. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Grofsen vorgenommen. Je gröfser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, desto schöner wird die Farbe. Es ist aufserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, dass diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer aufserordentlichen Schönheit in rothen, durchsichtigen, zum rhomboëdrischen Systeme gehörenden Krystallen. Zu Almaden in Spanien wird der krystallisirte und reine Zinnober für sich gesammelt, und zum Bedarf der Maler und Siegellackfabrikanten als Farbe verkauft.

Auf nassem Wege wird es nach Kirchhoff, der zuerst entdeckte, dass das Schwefelquecksilber auf nassem Wege von der schwarzen in die rothe Modification übergehen kann, nach folgender Methode dargestellt: 300 Theile Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Thln. Schwefel gerieben, welcher mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Thle. in eben so vielem Wasser aufgelöstes Kalihydrat zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe zwei Stunden lang erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird kein Wasser mehr zugegossen, sondern man lässt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmälig röther, bekommt eine gallertartige Consistenz und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne rothe

Farbe. Das Gefäfs wird nun sogleich vom Feuer genommen, weil bei fortgesetztem Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Ein von diesem etwas abweichendes Verfahren ist von Brunner angegeben worden. Nach diesem nimmt man z. B. 300 Gramm reines Quecksilber, 114 Gramm Schwefel, 75 Grm. Kalihydrat und 450 Grm. Wasser. Zuerst reibt man Schwefel und Quecksilber zusammen, wobei man weder Mühe, noch Zeit sparen darf, und wozu, bei obiger Menge, wenigstens 3 Stunden erforderlich sind. Hierdurch erhält man eine schwarze Masse, die man unter fortgesetztem Reiben nach und nach mit der obigen Menge kaustischer Lauge übergiefst, welches Gemenge man darauf in einer Porzellanschale (oder im Grofsen in einem eisernen Kessel), unter anfangs beständig fortgesetztem, später nur von Zeit zu Zeit vorgenommenem Umrühren mit einem etwas breiten Pistill, bis auf + 45° erwärmt. Diese Temperatur sucht man so gleichförmig als möglich beizubehalten; sie darf nie 50° übersteigen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach mehreren Stunden fängt die Masse an, ihre Farbe zu verändern und wird schmutzig braunroth. In diesem Zeitpunkte ist die gröfste Vorsicht erforderlich, dass nicht die Temperatur + 45° übersteige. Bekommt die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit, so muss mehr Wasser hinzugesetzt werden, so dass das Schwefelquecksilber stets pulverförmig bleibt. Seine Farbe wird nun immer lebhafter roth, oft mit überraschender Schnelligkeit. Hat sie den höchsten Grad erreicht, so kann die Schale vom Feuer genommen werden, doch ist es gut, sie noch einige Stunden lang einer gelinden Digestionswärme auszusetzen. Die Operation erfordert im Ganzen 10 bis 12 Stunden, bei gröfseren Massen noch mehr Zeit. Zuletzt wird der Zinnober mit Wasser ausgewaschen und das noch eingemengte unveränderte Quecksilber durch Schlämmen sorgfältig abgeschieden. Man erhält gegen 330 Gramm Zinnober von der lebhaftesten rothen Farbe. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Quecksilber aufgelöst. Beim Abdampfen in einer Retorte giebt sie zuerst unterschwefligsaures Kali; concentrirt man die davon abgegossene Lauge noch weiter, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer aus feinen, farblosen, seidenglänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse. Diese Substanz ist, nach Brunner, ein

Schwefelsalz, bestehend aus Schwefelquecksilber und Schwefelkalium in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Schwefel enthalten. Es enthält aufserdem eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 5mal so viel beträgt, als zur Umwandlung des Kaliums in Kali erforderlich wäre. Oder, es enthält 54,28 Proc. Schwefelquecksilber, 25,33 Schwefelkalium und 20,39 Wasser. Seine Zusammensetzung kann durch $\acute{K}\acute{H}g + 5\dot{\bar{H}}$ ausgedrückt werden, $\acute{H}g$ bedeutet 1 Atom Schwefelquecksilber, welches in dieser Verbindung in der schwarzen isomerischen Modification enthalten sein muss, da das Salz durch Wasser unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt wird.

Auf eine ungleich raschere Art kann man, nach Liebig, den Uebergang der schwarzen Modification des Schwefelquecksilbers in die rothe bewirken, wenn man frisch gefällten, sogenannten weifsen Präcipitat (eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid) mit Schwefelammonium *) übergiefst und damit digerirt. Es bildet sich sogleich schwarzes Schwefelquecksilber, welches sich nach wenigen Minuten in lebhaft rothen Zinnober umwandelt, den man zur Erhöhung seiner Farbe noch mit concentrirter Kalihydrat-Lösung gelinde digeriren kann.

Den Uebergang der schwarzen Farbe in die rothe schrieb man früherhin einem Verluste von Wasserstoff zu und Paysé behauptet, dass der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annehme, wenn er, zu feinem Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, vier Wochen lang an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt werde. Berthollet fand ebenfalls, dass der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm.

Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schwefligsaures Gas. Beim Glühen mit kaustischen feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen, oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und in allen diesen Fällen destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwefelsäure,

*) Bereitet durch Auflösen von Schwefelblumen in concentrirtem Ammonium-Sulfhydrat bis zur Sättigung.

Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und mit Chlor verbindet er sich unter Feuererscheinung, wobei sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden. — Auch das rothe Quecksilbersulfuretum ist eine Schwefelbase, und wird in Gestalt eines Schwefelsalzes erhalten, wenn man eins von den Schwefelsalzen der vorhergehenden Modification erhitzt, bis die rothe Modification der Base entstanden ist. Am leichtesten wird es mit flüchtigen Sulfiden erhalten, wenn man das Schwefelsalz sublimirt. Nach Sefström besteht der Zinnober aus:

	Procente.	Atome.
Quecksilber . . .	86,29 . .	1
Schwefel	13,71 . .	1

Atomgewicht 1466,988 = HgS oder $\overset{,}{Hg}$.

Der Zinnober ist eine der vorzüglichsten Farben in der Malerei; besonders ist der chinesische durch die Schönheit seiner Farbe ausgezeichnet. Sie ist immer um so schöner, je feiner er vertheilt ist. Andere behaupten, dass der höchste Grad der Farbe durch eine kleine Menge sehr innig beigemengten Schwefelantimons hervorgebracht werde. Zuweilen wird er mit Mennige verfälscht, was jedoch vor dem Löthrohr oder mittelst Salpetersäure leicht zu entdecken ist. In der Heilkunde wird der Zinnober zum Räuchern bei syphilitischen Krankheiten angewandt.

Phosphorquecksilber. Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Thle. Quecksilberoxyd mit 1½ Thl. Phosphor und Wasser unter öfterem Schütteln digerirte. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden lässt, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man Quecksilberchlorür durch Dämpfe von Phosphor zersetzt, so erhält man, aufser metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint.

Sie wird beim Aufbewahren nicht verändert. Nach H. Rose's Angabe bildet sich beim gelinden Erhitzen von Quecksilberchlorid in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas Chlorwasserstoffsäure und ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Es kann nicht von Neuem sublimirt werden, sondern zersetzt sich dabei in abdestillirenden Phosphor und zurückbleibendes Quecksilber.

Amalgame. Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt solche Legirungen Amalgame, und da sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur in flüssiger Form erhalten werden können, so geben sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösungen eines Metalls in Quecksilber finden wir, dass eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metalle im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus sie oft krystallisirt, und von welchem sie durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, dass sie völlig flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge presst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und lässt die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metalle. Eben so verhalten sich alle anderen, erst bei höheren Temperaturen möglichen Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen, und welche, im Falle sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgam unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metalle, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung giebt davon einen Beweis. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom gröfsten Theile fremder Einmischungen dadurch, dass man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgiefst; man findet alsdann am Boden des Gefäfses

eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, dass sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber dass diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen lassen sich hervorbringen entweder durch directes Zusammenführen, indem man die Vereinigung durch Wärme unterstützt, wobei einige Tropfen salpetersaures Quecksilberoxydul die Metalloberfläche reinigen und die Vereinigung erleichtern, oder wenn man ein Metall nicht unmittelbar mit Quecksilber vereinigt, und ein Amalgam von Kalium, Natrium oder Zink anwendet, indem man dasselbe mit einer neutralen Auflösung von dem Metalle übergiefst, welches amalgamirt werden soll. Das angewandte Amalgam darf nicht sehr viel von dem fällenden Metalle aufgelöst enthalten, weil sonst leicht das ausgefällte Metall in dem Liquidum abgeschieden wird, ohne sich mit Quecksilber verbunden zu haben. Nachdem das fällende Metall vollkommen von der Säure des gefällten aufgelöst worden ist, wird das Amalgam mit Wasser wohl ausgewaschen, und der Ueberschuss an Quecksilber in einer Retorte davon abdestillirt, indem man einen Strom von Wasserstoffgas durch dieselbe leitet, da sich das amalgamirte Metall leicht oxydirt. Bei dieser Destillation darf die Hitze den Siedepunkt des Quecksilbers nicht viel übersteigen, indem sonst das Amalgam leicht ein wenig von dem chemisch gebundenen Quecksilber verliert. Manche Metalle halten das Quecksilber in der Glühhitze zurück, andere erfordern ein anhaltendes und starkes Rothglühen, um dasselbe völlig daraus auszutreiben. Die Verbindungen mehrerer Metalle mit Quecksilber schiefsen in regelmäfsigen Krystallen an. Kein mit Quecksilber verbundenes Metall ist geschmeidig, viele werden durch sehr kleine Quantitäten von aufgenommenem Quecksilber spröde. Ein Amalgam ist im Allgemeinen leicht schmelzbar und bleibt nach dem Erkalten weich, so dass man es kneten kann; aber es erhärtet gewöhnlich in einigen Tagen, in Folge einer darin vorgehenden körnigen Krystallisation.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Radicalen der Alkalien und der alkalischen Erden. Mit *Kalium* verbindet sich

das Quecksilber zu gleichen Volumen unter Wärme-Entwickelung; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine gröfsere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Vergl. den Artikel Kalium p. 85.)

Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, dass die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erstarrt beim Erkalten (Vrgl. p. 93). Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber, als negativem Leiter, zerlegt wird, so schiefst in jenem ein krystallisirtes Amalgam als metallische Vegetation an. Wirft man Kalium oder Natrium in kleinen Kugeln auf die Oberfläche einer gröfseren Menge von Quecksilber, so gerathen sie in rotirende Bewegung, ganz so wie Campher auf Wasser. Das alkalische Metall oxydirt sich auf Kosten des in der Luft enthaltenen Wassergases, wodurch Kali- und Natronhydrat gebildet werden, die sich auf der Oberfläche des Quecksilbers ausbreiten in Gestalt einer dünnen Haut, die aber von dem alkalischen Metalle abgestofsen wird, so dass die Quecksilberfläche um dasselbe herum bis zu einer gewissen Entfernung spiegelglänzend bleibt, und man sieht, wie das Hydrat nach allen Richtungen hin mit heftiger Bewegung darüber weggetrieben wird. Da das kleine Metallpartikel ebenfalls beweglich ist, so kommt auch dieses in Bewegung, indem es bogenförmige Linien macht; befestigt es sich aber an der Seite des Gefäfses, so wird die Hydrathaut in noch weitere Entfernung davon weggetrieben. Inzwischen hat die Gestalt des Partikels vom alkalischen Metalle einen grofsen Einfluss auf die Beschaffenheit der Bewegung. Eine runde Kugel liegt ruhig, und treibt das Hydrat nach allen Seiten gleich. Ist dagegen das Stück kantig oder auf einer Seite mit einer Haut von Petroleum bedeckt, so dass sich das Hydrat da nicht bilden kann, so geräth es in eine heftig rotirende Bewegung. Diese Bewegungen dauern fort, bis das alkalische Metall oxydirt worden ist. Sie geschehen nach Mulder in allen feuchten Gasen, aber in keinem völlig trockenen Gase, selbst nicht in Sauerstoffgas. Die Ursache der Bewegung ist eine Repulsion zwischen dem alkalischen Metalle und seinem Hydrat, die beide durch die Berührung mit dem Quecksilber elektropositiv werden; vielleicht trägt auch die Gasentwicke-

lung zu der rotirenden Bewegung bei, wenn des Metall auf der einen Seite stärker oxydirt wird als auf der anderen, indem die Bewegung des Camphers auf Wasser und die Bewegung, welche entsteht, wenn man einen Tropfen Wasser und einen Tropfen Aether auf einem Uhrglase in Berührung bringt, durch die Verdunstung des Camphers und Aethers hervorgerufen werden.

Der Verbindung des Quecksilbers mit *Ammonium, Calcium* u s. w. habe ich schon an ihrem Orte Erwähnung gethan.

Selen verbindet sich mit Quecksilber in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung mit dem geringsten Selengehalt ist eine feste, zinnweifse Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich in metallglänzenden Blättern sublimirt. Mit mehr Selen versetzt, sublimirt sich erst der Ueberschuss des letzteren, dann eine graue, krystallinische Masse, welche Selenquecksilber im Maximum zu sein scheint, und zuletzt kommt Selenquecksilber im Minimum. Das Selenquecksilber wird von Königswasser in der Kälte aufgelöst und in selenigsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Von Salpetersäure wird es schwierig und erst mit Hülfe von Wärme in selenigsaures Quecksilberoxydul verwandelt.

Mit *Tellur* verbindet sich das Quecksilber leicht zu einem zinnfarbenen Gemische.

Nach Bergman erhält man ein graues *Arsenik*-Amalgam, wenn 1 Thl. Arsenik in einem verschlossenen Gefäfse mit 5 Thln. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird.

Mit *Antimon* verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgam.

Die Verbindung des Quecksilbers mit *Silber* hat grofse Neigung zu krystallisiren. Sie kommt als Mineral vor, theils derb in silberweifsen Massen, theils halbflüssig, theils krystallisirt in silberweifsen Octaëdern und deren Abänderungen oder in Rhombendodecaëdern. Künstlich wird das Silberamalgam krystallisirt erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Thln. einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Thln. einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure vermischt und auf den Boden des Gefäfses ein Amalgam von 7 Thln. Quecksilber mit 1 Thl. Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in diesem eine Menge metallglänzender Krystalle angeschossen, die eine Verästelung bis zur Ober-

fläche der Flüssigkeit bilden, welche metallische Vegetation man ehemals Dianenbaum nannte. Die Bildung dieser Krystalle wird durch die Fällung des Silbers durch das Quecksilber veranlasst, und erfordert, dass mehr Quecksilber anwesend sei, als zur völligen Fällung nöthig ist, aber doch nicht so viel, dass die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgam aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgam besteht aus 65 Proc. Quecksilber und 35 Silber, was 1 Atom Silber und 2 Atomen Quecksilber, $AgHg^2$, entspricht. Auf dem trockenen Wege macht man das Silberamalgam, indem man durch Kupfer gefälltes und geglühtes Silberpulver oder Blattsilber mit Quecksilber erhitzt. Dieses Amalgam wird zur Versilberung angewandt, wie das Goldamalgam zur Vergoldung.

Die Anwendung des Quecksilbers ist sehr mannichfaltig; es dient zum Spiegelbeleg, zur Ausziehung des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, zum Füllen der Barometer und Thermometer, zum Vergolden, zur Bereitung des knallsauren Quecksilberoxyds für die Percussionsgewehre etc.; zugleich ist es ein wichtiges Arzneimittel. Sein Chlorür wirkt auf den Körper als Laxirmittel, wenn es in gröſserer Dose auf einmal eingenommen wird. In kleinerer Dose und längerer Zeit angewandt, verursachen die Quecksilberpräparate ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluss des Speichels. Sie sind specifische Mittel gegen die syphilitischen Krankheiten, und gehören auſserdem in vielen anderen Krankheiten zu den vorzüglichsten Heilmitteln. Man giebt theils Oydulsalze als innere Arzneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einem Gemische von äuſserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, dem sogenannten *Unguentum Hydrargyri simplex,* ein; man vermuthet, dass das Metall an der Oberfläche der Haut zu Oxydul, und von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt werde. Man hatte lange angenommen, dass diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, dass sie nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan aber bewies, dass ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schlieſst aus seinen Versuchen, dass nur der aufgelöste Theil wirksam sei, und dass der bloſs eingemischte metallische Theil als unnützer Weise verschwendet angesehen

werden könne. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, dass man ein Gemisch von z. B. 1 Pfd. geschmolzenem Schweinefett und 6 Drachmen Quecksilberoxydul, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muss, digeriren und nachher bis zum Erkalten reiben soll. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze soll diese Masse 21 Gran vom Fett chemisch aufgelöstes Oxydul enthalten, das Uebrige sei nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äufsern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer solchen Heftigkeit, dass sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzneimittel bilden. Vergolder und Spiegelbeleger, welche sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, werden nicht selten, nach mehrjähriger Arbeit, von einer eigenen Schwäche im Muskelsystem befallen, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, dem selten abgeholfen werden kann. Für diese Personen ist es also von der äufsersten Wichtigkeit, dass sie sich so viel wie möglich hüten, das Metall mit blofsen Händen zu berühren, und dass die Dämpfe desselhen aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden; auch hat d'Arcet einen eigenen Ofen erfunden, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so, dass es mit geringem Verlust wieder erhalten werden kann.

9. Kupfer. (*Cuprum.*)

Das Kupfer gehört zu den am allgemeinsten verbreiteten Metallen. Es findet sich theils gediegen und krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, theils mit Schwefel verbunden, theils oxydirt und theils als schwefelsaures, arseniksaures, kohlensaures, phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd. Seine Schwefelverbindung kommt am häufigsten vor und aus ihr wird das meiste Kupfer gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer oft in grofser Menge gediegen vor.

Das Kupfer ist seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen, und weit früher als das Eisen; es machte das Hauptmaterial zu den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, die sie gewöhnlich aus mit Zinn versetztem Kupfer verfertigten. Die Griechen und die Römer erhielten die gröfste Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind das reine Schwefelkupfer oder der sogenannte *Kupferglanz*, das kohlensaure Kupferoxyd oder der *Malachit* und die *Kupferlasur*, welche die kupferreichsten sind, aber nur selten in grofser Menge gefunden werden, und der *Kupferkies*, welcher eine chemische Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelkupfer ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen versetzt, wenn es nicht damit von der Natur hinreichend gemengt ist, so, dass das Gemenge höchstens 8 Procent Kupfer enthält, und darauf die Masse in eigenen Oefen oder in sogenannten Röstgruben geröstet. Hierbei verbrennt der gröfste Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelsaure Salze verwandelt, die mit der Gangart und den noch nicht gerösteten Theilen des Erzes gemengt sind. Dieses geröstete Gemenge wird, mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, wenn das Erz nicht eine hinreichende Menge davon enthielt, in eigenen Oefen eingeschmolzen, wobei die Schwefelsäure zu Schwefel und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier wieder Schwefelkupfer gebildet, während der gröfste Theil des Eisens mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem kieselsauren Eisenoxydul, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselsäure an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in einer Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke, welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man sucht hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen der Kieselsäure und dem Eisenoxydul abhängt, weil, wenn die Schlacke schwerflüssig ist, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin niederzusinken, davon zurückgehalten werden und mit der Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene

Schwefelkupfer *Kupferstein.* Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Diese Masse wird nun zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geröstet. Diese Operation dauert mehrere Wochen und erfordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich dabei das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselsäure das Eisenoxydul wegnimmt, womit die Kieselsäure zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer.* Das erhaltene Schwarzkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, indem man ein sehr starkes Gebläse auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse spielen lässt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. Bei diesem Reinigungsprocesse nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fufs im Durchmesser hat und 2 Fufs tief ist. Das Kupfer ist in einer Vertiefung enthalten, gebildet aus einer Art Kohlentiegel, worin dasselbe zuerst mit Kohle niedergeschmolzen und dann in flüssiger Form der oxydirenden Einwirkung des Luftstroms ausgesetzt wird. Die fremden Metalle oxydiren sich und bilden auf der Oberfläche eine geschmolzene Oxydhaut, die man abnimmt. Die abgenommene Masse enthält viel Kupferoxydul und wird noch zur Kupfergewinnung benutzt. Aber ein Theil von dieser Oxydhaut kommt an den Seiten mit dem Kohlentiegel in Berührung, wodurch er reducirt wird, in Folge dessen die Operation langsamer und weniger vollständig geschieht. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat Bredberg die Erfindung gemacht, die Oberfläche des geschmolzenen Metalls von Zeit zu Zeit mit feinem Quarzpulver zu überstreuen, von dem die Oxyde aufgelöst und in Silicate verwandelt werden, die nicht an den Seiten des Kohlentiegels reducirt werden. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, rührt man sie mit einem hölzernen Stocke um, und wirft dann Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch eine erstarrte Scheibe, welche abgezogen wird, und dieses wird wiederholt, bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und abgezogen ist. Dieser Process wird das Gaarmachen, und das so gereinigte Kurpfer Gaarkupfer oder

Rosette-Kupfer genannt. Statt auf diese Weise das Kupfer in Scheiben abzuheben, hat man in einigen Ländern angefangen, es in kleine Barren zu giefsen, was für die Consumenten viel bequemer ist. Bei diesem Gaarmachen stellt sich eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Fluss gewesen ist und entblöfst gestanden, wobei es von den Arbeitern fleifsig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen; es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über die Oberfläche des Metalls eine Eisenschaufel hält, als das feinste Mehl auf dieselbe herunterfällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer. Dieses Phänomen ist ganz einem Sieden ähnlich und rührt offenbar von einem gasförmigen Körper her, der sich entwickelt, so dass beim Zerspringen der Gasblasen auf der Oberfläche feine Tropfen von dem Metall aufgeworfen werden, die erstarrt wieder niederfallen, ganz so wie dies beim Aufbrausen in einer Flüssigkeit stattfindet. Aber was für ein Gas dies ist, ist noch nicht ausgemittelt. Lucas, der die Entdeckung machte, dass geschmolzenes Silber Sauerstoffgas absorbirt, versuchte dasselbe auch beim geschmolzenen Kupfer zu beweisen, indem er fand, dass geschmolzenes Kupfer, wenn man es in Wasser giefst, eine Explosion bewirkt. Aber Chaudet zeigte, dass dies auch mit mehreren anderen Metallen stattfindet, wenn man sie eben so stark erhitzt in Wasser giefst, und dass ein paar Procent Kupfer, wenn sie mit Silber verbunden sind, demselben die Eigenschaft nehmen, Sauerstoffgas zu enthalten, indem sich dieses sogleich mit dem Kupfer vereinigt. Inzwischen ist es wahrscheinlich, dass Sauerstoffgas nicht das einzige Gas ist, welches auf diese Weise von Metallen im Schmelzen aufgenommen werden kann, und dass bei dem starken Anblasen, wo sich Sauerstoffgas mit dem Kupfer vereinigt, Stickgas oder Kohlensäuregas von dem schmelzenden Metall eingesogen werden können, die nachher, wenn es während des Erkaltens anfängt körnig zu werden, in feinen Blasen daraus aufsteigen. Scheerer und Marchand fanden, dass Kupfer, in einem Tiegel geschmolzen, nach dem Erstarren mitten auf seiner oberen Fläche einen warzenähnlichen Auswuchs hat, der, wenn man ihn ge-

rade durchsägt, zeigt, dass das Metall darin und nahe darunter eine Menge Blasenhöhlen hat, gleichwie von einem Gas, welches während des Erstarrens herauszudringen strebte, wodurch sich sowohl die Blasenhöhlen als auch der Auswuchs bildete. Dies fand auch statt, wenn das Kupfer unter Flüssen geschmolzen wurde, aber es konnte vollkommen vermieden werden, wenn Kochsalz als Fluss angewandt wurde.

Das im Grofsen dargestellte Kupfer ist selten völlig rein. Man findet darin am häufigsten Spuren von Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Blei und zuweilen Silber. Um ein reines Kupfer zu chemischen Versuchen zu erhalten, löst man reines schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser auf, und fällt daraus das Kupfer durch Digestion mit einem Stück metallischen Eisens, welches blank und rein gescheuert sein muss. Dann wird das Eisen wieder herausgezogen, die Flüssigkeit abgegossen, das gefällte Kupfer mit Salzsäure digerirt, um daraus jede Spur von Eisen auszuziehen, wohl ausgewaschen, ausgepresst, getrocknet und mit Pulver von Boraxglas geschmolzen, welches mit ein wenig Kupferoxydul gemengt worden ist, um dadurch die letzte Spur von Eisen oder einem anderen Metalle zu oxydiren, die darin noch zurückgeblieben sein könnte. Man erhält dadurch einen geflossenen Regulus, der mit einem dunkelrothen Fluss bedeckt ist. Will man das Kupfer in fein zertheiltem Zustande haben, so wird Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt, wie weiter unten angeführt werden soll.

Durch langsame Reduction auf hydroelektrischem Wege aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, die fortwährend mit diesem Salze gesättigt erhalten wird, bekommt man das Kupfer ebenfalls in zusammenhängender geschmeidiger Form auf dem negativen Leiter abgesetzt. Es drückt mit äufserster Genauigkeit die Oberfläche ab, auf welche es sich niederschlägt; auf der äufseren Seite wird es uneben und krystallinisch, nimmt aber hier fortwährend an Dicke zu, so dass es zuletzt ganz abgenommen werden und nöthigenfalls geschmiedet werden kann. Diese Reductionsmethode des Kupfers wird mit Vortheil angewandt, um Abdrücke von Medaillen, gravirten Platten u. s. w. zu erhalten, und hat den Namen Galvanotypie bekommen.

Das reine Kupfer hat eine hell röthlichbraune Farbe und im polirten Zustande starken Glanz. Mit schwitzigen Händen

angefasst, ertheilt es denselben einen eigenen, sehr unangenehmen Geruch. Es ist eins der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmert und zum feinsten Draht ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so dass ein Kupferdraht von $^{78}/_{1000}$ Zoll im Durchmesser, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 302 Pfund tragen kann, ohne zu zerreifsen. Das Kupfer schmilzt nach Daniell's Registerpyrometer bei + 1132°, was, auf Luftthermometergrade reducirt, 1091° ausmacht. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es. Seine Krystallform ist ein Würfel, Octaëder, u. s. w., dem regulären System angehörend. Seebeck erhielt aus schmelzendem Kupfer Krystalle, von denen das Flüssige abgegossen wurde, und welche er als dem rhomboëdrischen System angehörig betrachtete. Mitscherlich glückte es nicht, Krystalle in dieser Form zu erhalten. Die specifische Wärme des Kupfers ist nach Regnault = 0,09515, nach Dulong und Petit = 0,0949. In der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Kupfer in fein zertheiltem Zustande kann, wie Platin, zusammengeschweifst werden, ein Umstand, von dem man jedoch keinen Gebrauch zu machen nöthig hat, indem sich das Kupfer so leicht zusammenschmelzen lässt. Inzwischen hat Osann davon eine Anwendung gemacht, um Abdrücke von Medaillen u. s. w. zu erhalten. Er reducirt fein geriebenes Kupferoxyd oder Oxydul durch Wasserstoffgas, siebt das feine von dem reducirten Kupferpulver ab, und legt eine hinreichend dicke Schicht davon vorsichtig auf die mit einem passenden Ring umgebene Medaille, drückt es darauf mit einem Stempel zusammen, der genau in den Ring einschliefst, und endigt den Druck mit einigen Hammerschlägen. Der Abdruck bekommt dadurch völligen Zusammenhang, so dass er herausgenommen werden kann, worauf man ihn in Wasserstoffgas glüht und in diesem Gase erkalten lässt. Während des Glühens zieht er sich sehr und nach allen Richtungen zusammen, wodurch sein Volumen kleiner wird, aber der Abdruck um so viel schärfer ausfällt. Er besitzt dann den Zusammenhang von geschmiedetem Kupfer. Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem oder am besten essigsaurem Kupferoxyd mit einer verdünnten Lösung von phosphoriger Säure, oder leitet man schweflige Säure hinein, so fängt das Kupfer nach einer Weile an, sich in Gestalt von äufserst feinen, metallisch

glänzenden Flittern niederzuschlagen, die unter einem Mikroskope gleichseitige trianguläre Flächen zeigen, und welche nach dem Auswaschen und Trocknen eine schöne rothe Farbe haben. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und dies ist vermuthlich die Ursache, weshalb Formen, worin Kupfer gegossen werden soll, völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, dass man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,85 für geschmolzenes, und 8,95 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an. Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers 8,895. Nach Herapath ist das specif. Gewicht von Rosettekupfer, welches beim Gaarmachen nicht mit einem Holzstock umgerührt wurde, nur 8,51, das des gewöhnlichen Rosettekupfers 8,843, und das von Kupfer, welches geschmolzen und im Tiegel erstarrt ist, 8,9. Ich fand das specif. Gewicht von reinem geschmolzenen Kupfer 8,83; dasselbe Kupfer, in einen zwei Linien dicken Cylinder ausgezogen, hatte 8,9463, und der Cylinder nach dem Plattschlagen 8,9587 specif. Gewicht. Scheerer und Marchand, die sich viele Mühe um die Bestimmung des specif. Gewichts vom reinen Kupfer gaben, fanden dasselbe in geschmolzenem, blasenfreiem Zustande (so wie es durch Schmelzen unter Kochsalz erhalten wird) = 8,921; von dem zu gröberem Draht ausgezogenen erhielten sie es = 8,933 bis 8,939, und in feinen Drähten = 8,952, das höchste specif. Gewicht, zu welchem es gebracht werden konnte.

Das Atom des Kupfers, Cu, wiegt 395,695; das Doppelatom, Ꞓu, 791,390.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Kupferoxyd wird von Wasserstoffgas bei einer Temperatur reducirt, welche bei weitem noch nicht zum Glühen reicht. Erhitzt man Kupferoxyd auf einem kleinen eisernen, an einen Kork befestigten Löffel und taucht ihn schnell in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, welche dabei durch den Kork verschlossen wird, so wird das Oxyd augenblicklich glühend, scheint zu brennen und die inneren Wände der Flasche

beschlagen sich mit Wasser. Nach dem Erkalten findet man das Kupfer reducirt. Leitet man Wasserstoff langsam durch eine mit Kupferoxyd gefüllte Glaskugel, und erhitzt sie sehr gelinde, so wird die Masse reducirt, ohne dass das Kupfer glühend wird. (Kommt zu viel Wasserstoffgas auf einmal, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen.) Das bei einer niedrigeren Temperatur als Glühhitze reducirte Kupfer hat die Eigenschaft, sich innerhalb einiger Tage auf Kosten der Luft in Oxydul zu verwandeln. Das bei der Reduction bis zum Glühen erhitzte Kupfer erhält sich metallisch. — Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur man auch dazu anwenden mag, und wenn es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, giebt es kaum eine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In Schwefelsäure löst es sich mit Entbindung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure mit Entbindung von Stickoxydgas auf. Seine Auflösungen sind blau oder grün. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht zugleich mit Wasser in Berührung kommt; ist dies jedoch der Fall, so bildet es da, wo die Luft es berührt, kohlensaures Kupferoxyd. Wenn das Kupfer mit einer Säure befeuchtet ist, so oxydirt es sich auf Kosten der Luft sehr rasch, wovon ich schon bei der Bereitung des Stickgases Bd. I. S. 164 Beispiele angeführt habe. Bei einer etwas erhöheten Temperatur wird es zwar oxydirt, aber es entzündet sich nicht; daher kommt es, dass das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebracht, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die abgeriebenen Späne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers statt des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer sehr hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grünem Feuer, und in einem brennenden Strome von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einem blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder dessen Oxyde, in ein Flammenfeuer geworfen werden, so erhält die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet es sich mit einer Rinde von Oxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Falle war der Zutritt der Luft geringer und die Oberfläche des Kupfers ist zu

Oxydul verwandelt. Wird ein Stück geschmiedetes Kupfer anhaltend in offener Luft geglüht, so umgiebt es sich mit einer oxydirten Kruste, die sich nach dem Erkalten leicht ablöst. Sie ist aufsen schwarz und besteht in der äufsersten Schicht aus Oxyd; aber darunter ist sie braunroth und besteht da aus Oxydul, so lange im Innern noch metallisches Kupfer übrig ist. Aber sobald dieses hier verschwunden ist, so verwandelt es sich von aufsen nach innen in Oxyd. Ist diese von Anthon gemachte Beobachtung völlig richtig, so liegt darin etwas Unerklärtes, dass die äufsere Oxydschicht nicht an Dicke zunimmt, so lange im Innern noch Kupfer übrig ist. Man pflegt oft polirte kupferne Gefäfse künstlich zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge von rothem Eisenoxyd und Wasser übermalt, und darauf zu einem gewissen Grade erhitzt werden; worauf das Eisenoxyd abgewischt wird *). In Kalkwasser und in einer Lösung von kohlensaurem Alkali erhält sich das Kupfer metallisch, aber in

*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden, und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd behandelt wird. Zwei Theile Grünspan und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeschäumt und mit Wasser verdünnt, bis dass sie blofs einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weifsen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und das Kochgefäfs wird von dem sich während der Verdünnung bildenden pulverförmigen Niederschlage rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich nicht concentrirt; denn das weifse Pulver würde dann wieder sich zu bilden anfangen. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäfs gestellt, welches sogleich auf's Feuer gesetzt wird, damit die heifse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefäfses mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzirung wird dann leicht ungleichförmig. Es versteht sich von selbst, dass sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren, wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher in's Braunrothe und endlich in's Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Falle ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Ober-

kaustischem Alkali fängt es bald an sich zu schwärzen. In kaustischem Ammoniak wird es allmälig oxydirt und ohne Farbe aufgelöst, wenn die Luft abgeschlossen ist, aber in der Luft wird die Lösung blau.

Das Kupfer hat 3 Oxydationsstufen, das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd.

1. *Kupferoxydul.* Es ist von Chenevix entdeckt worden. Es findet sich als Mineral (Rothkupfererz genannt), theils in derben, braunrothen, durchscheinenden Massen, theils krystallisirt in regulären Octaëdern und mit rubinrother Farbe durchscheinend. Ihr specif. Gewicht ist, nach Leroyer und Dumas, 5,75, nach Herapath 6,05. Künstlich kann das Kupferoxydul auf verschiedenen Wegen erhalten werden; erstlich, wenn man ein inniges Gemenge von 5 Thln. Kupferoxyd mit 4 Thln. Spritzkupfer oder feinen Kupferfeilspänen in einem bedeckten Tiegel glüht; oder besser, wenn dünne Kupferblechstücke schichtweise zwischen dünne Lagen von Kupferoxyd gelegt und in einem bedeckten Tiegel einer starken Glühhitze ausgesetzt werden. Das Oxyd verwandelt sich dabei

fläche ihren Glanz verliert und ungleich wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäfs vom Feuer genommen und die Auflösung abgegossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit vielem Wasser abgespült und auf's Sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen lässt. Wenn man eine grofse Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt, und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil die Auflösung zu stark, so überkleidet sich das polirte Kupfer mit einer dicken Lage des weifsen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun muss das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stücke Leinwand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hierbei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.

in Oxydul, und das überschüssige Kupfer, welches sich nicht damit vermischt, kann leicht weggenommen werden. Eine andere einfache, im Grofsen ausführbare Bereitungsart dieses Oxyds besteht darin, dass man Kupferhammerschlag oder Glühspan mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, welche das eingemengte Oxyd auflöst und das Oxydul zurücklässt, wovon die dünneren Flitter öfters durchsichtig sind. Nach Liebig und Wöhler schmilzt man Chlorkupfer, so dass es sich unter Chlorentwickelung in Chlorür verwandelt, pulvert dieses, vermischt es mit trockenem kohlensauren Natron und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten zieht man das Salz mit Wasser aus, wäscht das zurückbleibende Oxydul aus und trocknet es.

Krystallisirt kann man, nach Becquerel, das Kupferoxydul erhalten, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd durch eine so schwache hydroelektrische Kraft zersetzen lässt, dass das Kupferoxyd nur bis zu Oxydul reducirt wird. Man füllt in dieser Absicht ein langes und schmales Gefäfs mit der Auflösung an, schüttet auf den Boden ein wenig Kupferoxyd, und stellt dann in dieses einen blanken Kupferstreifen; alsdann verschliefst man das Gefäfs luftdicht. Als schwache Salzbase wird das Kupferoxyd in Berührung mit dem elektronegativen Kupfer elektropositiv und es setzen sich im Verlauf mehrerer Monate auf letzterem kleine, glänzende, würfelförmige Krystalle von rother Farbe ab, die Kupferoxydul sind. Von dieser Art findet es sich auch zuweilen auf antiken kupfernen Gegenständen, die in der Erde gelegen haben. Wird Kupfer mit Kalihydrat in einem Gefäfse geschmolzen, worin die Luft zutreten kann, so bildet sich Kupferoxydul, welches sich in dem Kali auflöst, wodurch die geschmolzene Masse nach dem Erkalten roth wird. Wasser löst daraus das Alkali mit Zurücklassung von Kupferoxydul auf.

Nach Mitscherlich kann es auf nassem Wege nach folgender Methode bereitet werden: Man löst gleiche Theile schwefelsauren Kupferoxyds und Traubenzuckers in Wasser auf, vermischt die Lösung mit kaustischem Kali, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder aufgelöst hat zu einer tief dunkelblauen Flüssigkeit. Wird diese Lösung dann in gelinde Wärme gestellt, so wird das Oxyd durch die Bestandtheile des Zuckers allmälig zu Oxydul reducirt, welches

sich mit rother Farbe niederschlägt, und welches nach gehörigem Auswaschen rein ist. Unter dem Mikroskope zeigt es sich krystallinisch.

Das künstlich dargestellte Kupferoxydul ist ein bräunlich rothes Pulver, welches von der Luft nicht verändert wird. Gleich den Oxydulen des Goldes und Platins hat es Eigenschaften der Suboxyde und der Oxydule. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; Salpetersäure löst es mit Entwickelung von Stickoxydgas auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es unverändert zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf, deren Farbe aber dieser Verbindung fremd ist, und die sich daher bald klärt und farblos wird. Aus dieser Auflösung wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen; dieser gelbe Körper ist *Kupferoxydulhydrat,* welches an der Luft sich bald zu Oxyd verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Dieses Oxyd zeigt nach Mitscherlich nichts Krystallinisches. Sein Wassergehalt beträgt nicht mehr als 3 Procent, aber er lässt sich nicht eher völlig daraus entfernen, als bei + 360°, indem das wasserfreie Oxydul seine orangegelbe Farbe behält. Das Kupferoxydul löst sich in kaustischem Ammoniak ohne Farbe auf, und eine Lösung von einem Kupferoxydsalz in kaustischem Ammoniak löst, wenn man sie in einer verschlossenen Flasche mit einer blanken Kupferscheibe gelinde digeriren lässt, Kupfer auf und verwandelt sich dadurch in eine farblose Auflösung von Kupferoxydul in Ammoniak. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefäfsen farblos, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Dies geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dass, wenn man in einem etwas dünnen Strahle die Flüssigkeit einige Fufs hoch aus einem Gefäfs in ein anderes giefst, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäfs herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech und verschliefst das Gefäfs, so verliert sie nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, dass das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt wird; und dies kann abwechselnd wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxydul kann mit Glasflüssen zusam-

mengeschmolzen werden und färbt sie rubinroth, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydirung zu verhindern, wodurch das Glas eine grüne Farbe erhält. In Glasflüssen erkennt man vor dem Löthrohre die Gegenwart des Kupfers, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, dadurch, dass man auf den vor dem Löthrohre geschmolzenen Fluss ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblicke das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem gröfseren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz.

Das Kupferoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	88,78 . .	2
Sauerstoff	11,22 . .	1

Atomgewicht: 891,390 = $\overline{\mathrm{Cu}}\mathrm{O}$ oder $\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}$.

Das gelbe Hydrat enthält 1 Atom Wasser auf 4 Atome Oxydul = $\dot{\mathrm{H}} + 4\,\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}$ oder $\dot{\mathrm{H}}\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}^4$. Dieses Verhältniss gehört nicht zu den gewöhnlichen, aber die hohe Temperatur, welche zum Austreiben des Wassers daraus erforderlich ist, gestattet nicht, dasselbe als hygroskopisches anzusehen. Das Kupferoxydul bildet mit den meisten Säuren eigenthümliche Salze, aber sie bilden sich selten anders, als wenn sich das Oxydul im Entstehungszustande befindet.

2. *Kupferoxyd.* Man erhält es durch Glühen von Kupfer bei freiem Luftzutritt, oder durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd. Das auf ersterem Wege gebildete Oxyd ist bedeutend dichter und schwerer, und hat 6,4 specifisches Gewicht. Es ist kohlschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Nach Becquerel's Angabe erhält man es folgendermafsen krystallisirt: In einem Silbertiegel schmilzt man 1 Thl. Kupferoxyd mit 4 bis 6 Thln. Kalihydrat zusammen, indem man die Masse einige Minuten lang glühen und alsdann langsam erkalten lässt. Je langsamer dies stattfindet, um so gröfser werden die Krystalle. Mit Wasser zieht man alsdann das Kalihydrat aus, wobei ein Theil des Kupferoxyds in stark metallisch glänzenden, tetraëdrischen Krystallen zurückbleibt, von denen der pulverförmige Theil leicht abgeschlämmt werden kann. Becquerel schreibt

hierzu Kalihydrat vor, welches mit Alkohol gereinigt ist, weil man, wenn es kohlensaures oder schwefelsaures Kali enthält, kaum Spuren von Krystallen bekomme. Den Vorgang bei dieser Krystallbildung erklärt er so, dass das geschmolzene Kali Kupferoxyd auflöse, welches einen entsprechenden Antheil Wasser austreibe, dass sich aber alsdann das Kali allmälig in Superoxyd verwandele und das gelöste Oxyd wieder absetze. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass das schmelzende Kalihydrat um so mehr Oxyd auflöse, je heifser es ist, und dass beim Erkalten das Oxyd daraus, wie aus einem anderen erkaltenden Lösungsmittel, krystallisire. Giebt man hierbei zu starke oder zu lange anhaltende Hitze, so geschieht es leicht, dass man, statt Oxyd, kleine ziegelrothe Oxydulkrystalle erhält.

Wird Kupferoxyd vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, so schmilzt es in der Oxydationsflamme; in der Reductionsflamme aber wird es mit einer kleinen Detonation zu einem Kupferkorn reducirt.

Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher *Kupferoxydhydrat* ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme des kochenden Wassers zersetzt wird, selbst wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferoxydhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, so ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, dass die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlensaures Kupferoxyd, welches vorher mit kochendheifsem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Man bekommt es dann körnig, schwer, und leicht auszuwaschen. Ein Zusatz von Leim oder Eiweifs macht, dass es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe.

Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich damit und die Verbindung ist grün oder blau. Enthält das kaustische Alkali or-

ganische Stoffe, so löst es Kupferoxyd mit blauer oder mit Purpurfarbe auf, und um so mehr, je gröfser der Gehalt an organischem Stoff war. Davon dürfte wohl die Angabe herrühren, die von einigen Chemikern gemacht worden ist, dass sich das Kupferoxyd in kleiner Menge in einem grofsen Ueberschuss von kaustischem Alkali auflöse. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurücklässt. Das Kupferoxydhydrat löst sich in geringer Menge in kohlensaurem und besonders zweifach-kohlensaurem Natron oder Kali. Aus dieser Lösung wird das Oxyd am besten abgeschieden, wenn man sie eintrocknet und das rückständige Salz in einem Platintiegel glüht. Wenn dann das Alkali in Wasser aufgelöst wird, so sitzt ein Theil von dem Oxyd gewöhnlich so fest an dem Platin, dass es nur durch Auflösen in einer Säure davon entfernt werden kann. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefäfse, welches sogleich verschlossen wird, reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergiefst, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tief blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Dies scheint zu beweisen, dass das, was man gewöhnlich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, in der That Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe und körnig daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farblos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Der Niederschlag erfolgt nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, dass es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich in's Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, dass sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, ver-

liert. Es hängt jedoch nicht allein davon ab, weil sonst eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist.

Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine grüne Farbe, welche unter gewissen Umständen blau wird. Die blaue Farbe, welche man auf Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe in dem Grade aufgelöst, dass Oel, in kupfernen Gefäfsen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Diesen Umstand benutzt man zuweilen zur Entdeckung eines Kupfergehalts im Branntwein, worin eine sehr geringe Menge Kupfer nicht immer so leicht zu entdecken ist. Man legt nämlich ein kleines Stück Butter in eine gröfsere Masse von Branntwein. War derselbe kupferhaltig, so ist die Butter von aufgenommenem Kupferoxyd gewöhnlich nach 24 bis 48 Stunden grünlich geworden.

Das Kupferoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	79,83 . .	1
Sauerstoff . . .	20,17 . .	1

Atomgewicht: 495,695 = CuO oder $\dot{C}u$.

Das Kupferoxydhydrat enthält 18,49 Procent Wasser und besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 Atom Wasser = $\dot{H}\dot{C}u$. Sein Atomgewicht ist = 608,17. Das Kupferoxyd bildet Salze mit allen Säuren. In wasserfreier Form sind mehrere farblos, in wasserhaltiger dagegen sind sie blau oder grün. Das Kupferoxyd wird in mehreren Fällen als Reagens angewandt und vorzüglich als Verbrennungsmittel bei der Analyse organischer Körper.

3. *Kupfersuperoxyd;* es ist von Thénard entdeckt worden. Man erhält es, wenn gelatinöses und nicht körniges Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat, schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8mal das Volumen der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt sein kann, übergossen wird. Man mischt es sorgfältig, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche

und endlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkel gelbbraune Farbe annimmt. Man muss überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd anwenden; wenn aber das Kupfer überoxydirt ist, fängt Sauerstoff an, sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muss, weil sonst auch das Kupfersuperoxyd am Ende zersetzt wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Im nassen Zustande wird es, mit Entwickelung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, und dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von kaustischem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Form verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur zersetzt, die den Siedepunkt des Wassers nicht erreicht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es, und das Kupfer wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, und verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Säuren wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxydsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, dass dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen.

Nach Thénard besteht das Kupfersuperoxyd aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	66,432 . .	1
Sauerstoff . . .	33,568 . .	2

Atomgewicht: 595,695 = CuO^2 oder $\ddot{C}u$.

Die Sauerstoffmengen in den 3 bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also wie 1, 2 und 4.

Stickstoffkupfer. Thénard leitete trocknes Ammoniakgas über zusammengerollten Kupferdraht, der in einem Porzellanrohr 12 bis 16 Stunden lang gelinde glühend erhalten wurde. Das Ammoniakgas wurde dadurch zersetzt in Stickgas und in Wasserstoffgas, während das Kupfer, welches im Uebrigen sein Gewicht weder vergröfsert noch verringert hatte, in seiner Farbe verändert und gröfstentheils grauweifs geworden war mit einzelnen gelben Flecken. Es besafs noch ein metallisches Ansehen, aber es war so spröde, dass es durch eine geringe Kraft zerbrach und dann einen grobkörnigen Bruch zeigte. Man vermuthete, dass eine Verbindung mit Stickstoff die Ursache hiervon wäre oder gewesen wäre; aber da keine Gewichtsveränderung stattgefunden hatte, so liefs sich diese Ver-

muthung nicht bestätigen. Inzwischen verdient der höchst eigene Zustand, in welchen das Kupfer auf diese Weise versetzt wird, eine genauere Untersuchung. Es würde unmöglich sein, zu vermuthen, dass es Kupfer wäre, wenn man nicht wüsste, dass dem so ist, und es hat allen Anschein, als wäre es eine eigenthümliche allotropische Modification. Es entsteht nicht, wenn man Kupferoxyd im Glühen mit Ammoniakgas reducirt, wenn der Versuch nicht länger fortgesetzt wird, als bis zur Reduction des Oxyds.

Wird Kupferoxyd bei oder ungefähr bei + 265° in einem Strome von trockenem Ammoniakgas erhalten, so bildet sich Wasser und Stickgas, indem das Oxyd zuerst zu Oxydul und darauf zu Stickstoffkupfer reducirt wird. Die Hälfte vom Ammoniak wird zur Bildung von Oxydul, und die andere Hälfte zur Verwandlung des Oxyduls in Stickstoffkupfer verbraucht. Aber wie lange der Versuch auch fortgesetzt werden mag, so glückt es doch niemals, den ganzen Oxydgehalt in Stickstoffkupfer zu verwandeln; die Wasserbildung hört auf, und das Product wird dann nicht mehr verändert. Man erhält ein Gemenge oder eine Verbindung von Stickstoffkupfer mit Kupferoxyd, welche aber nach verschiedenen Bereitungen in ungleichen relativen Quantitäten darin enthalten sind.

Das erhaltene Product ist ein dunkles, fast schwarzes Pulver, welches einen Stich in's Olivengrüne hat, und welches unter dem Polirstahle einen gelblichen glänzenden Strich annimmt. Erhitzt man es in einem Glasrohre, so zersetzt es sich weit unter der Glühhitze mit einer schwachen Explosion und Feuererscheinung, indem ein grofser Theil der Masse mit Heftigkeit herausgeworfen wird. Auf der Innenseite des Rohrs bleibt ein Gemenge von Kupferoxydul und metallischem Kupfer in Pulverform zurück.

Uebergiefst man diesen Körper mit einem Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak und lässt ihn damit gelinde digeriren, so löst sich Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe darin auf, während das Stickstoffkupfer ungelöst zurückbleibt. Es ist dann ein dunkles, olivengrünes Pulver, welches durch starken Druck mit einem polirten Stahl eine dunkele messinggelbe Farbe und Metallglanz annimmt, und welches stärker und in niedrigerer Temperatur, als das vorhergehende, explodirt, aber nicht das Rohr zerschlägt, dessen Innenseite

sich mit pulverförmigem metallischen Kupfer bedeckt. Es löst sich langsam in Salzsäure auf und bildet damit Kupferchlorür und Chlorammonium. Es besteht nach Schrötter's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	93,06 ..	6
Stickstoff....	6,94 ..	2

Atomgewicht: 2551,21 = Cu^3N. Es verdient untersucht zu werden, ob nicht die Verbindung oxydfrei erhalten werden kann, wenn man Kupferoxydul zu seiner Bereitung anwendet, wie überhaupt diese Verbindung noch genauer zu studiren ist.

Schwefelkupfer. Mit dem Schwefel verbindet sich das Kupfer in mehreren Proportionen.

1. *Kupfersubsulfuret.* Es entsteht unter Feuererscheinung, wenn man Schwefel und Kupfer zusammenschmilzt, oder wenn man in Schwefelgas dünnes Kupferblech hält, welches sich darin entzündet und zu dem Subsulfuret verbrennt. Es ist schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, öfters krystallinisch und leichtflüssiger als Kupfer. Es wird häufig im Grofsen zur Bereitung von Kupfervitriol dargestellt. Man erhitzt Abfälle von Kupferplatten in einem eigenen Ofen bis zum schwachen Glühen, wirft Schwefel in hinreichender Menge darauf, und verschliefst dann alle Oeffnungen. Nach dem Erkalten des Ofens findet man dann das Schwefelkupfer, wenn man es von dem noch nicht geschwefelten Theile des Kupfers getrennt hat, hier und da in regelmäfsigen Octaëdern angeschossen. Im Mineralreiche kommt es unter dem Namen Kupferglanz vor, zuweilen krystallisirt, aber in einer anderen Form, entsprungen von einem geraden vierseitigen Prisma. Diese Verbindung ist also dimorph.

Das Kupfer, welches aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas bei einer Temperatur unter der Glühhitze reducirt worden ist, hat ein so wirksames Vereinigungsstreben zum Schwefel, dass es, in einem richtig getroffenen Verhältnisse mit Schwefelblumen zusammengerieben, sich unter freiwilliger Erhitzung damit vereinigt, indem die Masse zuweilen glühend wird. — Das specifische Gewicht des Kupfersubsulfurets ist 5,79. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	79,73 ..	2
Schwefel ...	20,27 ..	1

Atomgewicht: 992,555 = CuS oder $\acute{C}u$.

Ich habe schon angeführt, dass diese Verbindung theils rein, als sogenannter Kupferglanz, und theils in Verbindung mit Schwefeleisen in der Natur vorkommt. Man nennt letztere Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben Arten enthalten das meiste Kupfer. Bei den Schwefelverbindungen des Eisens werde ich auf ihre atomistische Zusammensetzung zurückkommen. Das Schwefelkupfer kommt ferner auch mit dem Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden im Mineralreiche vor, in welchen Verbindungen der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem andern Metalle gleich vertheilt ist.

Das Kupfersubsulfuret ist eine starke Schwefelbase. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt. Nach Berthier's Versuchen scheidet sich das Kupfer daraus ab, wenn man es mit kohlensaurem Kali und Kohle zusammenschmilzt; ohne Hinzufügung von Kohle zersetzt es sich nicht. Der Kupferkies dagegen giebt auf diese Art kein Kupfer, selbst wenn man Kohle zusetzt.

2. *Kupfersulfuret.* Es entsteht durch Fällung eines aufgelösten Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Der Niederschlag ist anfangs bräunlich schwarz, wird aber nachher schwarz. Nach dem Trocknen bekommt er ein grünliches Ansehen und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet, wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schweflige Säure, Schwefel und Kupfersubsulfuret. Von kaustischem Alkali wird er nicht aufgelöst, auch nicht von Schwefelkalium auf dem nassen Wege, selbst nicht von Ammonium-Sulfhydrat. Schmilzt man aber Fünffach-Schwefelkalium mit Kupfer, so erhält man eine Verbindung von Kupferbisulfuret mit Schwefelkalium; von Wasser wird das letztere aufgelöst, und das Kupferbisulfuret bleibt gewöhnlich in feinen, bläulichen, glänzenden Krystallen zurück. Es ist ebenfalls eine Schwefelbase. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kupfer	66,296 . .	1
Schwefel . .	33,704 . .	1

Atomgewicht: 596,86 = CuS oder $\acute{C}u$.

Wenn man die Auflösung des 2-, 3-, 4- oder 5fach-Schwefelkaliums mit einem Kupferoxydsalze vermischt, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheifsem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. In noch nassem Znstande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 2, 3 bis 5 Atomen Schwefel verbunden sein, ohne dass dieses auf die äufseren Eigenschaften der Verbindung einen bemerklichen Einfluss hat.

Phosphorkupfer. Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist stahlfarben, hart, spröde, sehr politurfähig und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspäne, so schmilzt die Masse bald zum spröden, hellgrauen Regulus, der $1/_5$ seines Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen $5/_6$ des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird, und 7,7 Proc. Phosphor enthält. Wenn man Kupferoxyd, Kupfersulfuret oder Kupferchlorid gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so bildet sich Wasser, oder Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure, und ein Phosphorkupfer, welches aus 75,16 Proc. Kupfer und 24,84 Phosphor, oder aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor, Cu^3P^2, besteht, und sich durch Oxydation in anderthalb phosphorsaures Kupferoxyd verwandelt. Erhitzt man in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas Kupferoxydul, Kupfersulfuret oder Kupferchlorür, so erhält man ein anderes Phosphorkupfer, welches halb so viel Phosphor als das vorhergehende enthält, und also aus 85,82 Proc. Kupfer und 14,18 Phosphor, oder aus 3 Doppelatomen Kupfer und 1 Aequivalent Phosphor, $\mathrm{Cu}\!\!\!-^3\mathrm{P}\!\!\!-$, besteht.

Leitet man in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. in die von schwefelsaurem Kupferoxyd, einen Strom von Phosphorwasserstoffgas, so entsteht langsam und schwer ein Niederschlag von Phosphorkupfer, welcher mit dem auf trockenem Wege mit demselben Gas und Kupferoxyd gebildeten gleiche Zusammensetzung hat, nämlich Cu^3P^2; er besitzt aber ganz

andere Eigenschaften. Wird er gelinde erhitzt, so geht seine schwarze Farbe in eine kupferrothe über, und er sieht dann wie reines Kupfer aus; vor dem Löthrohre wird er nicht grau und giebt keine von Phosphor gefärbte Flamme, wie es mit dem auf trockenem Wege bereiteten der Fall ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von heifser concentrirter Schwefelsäure. Dieses Verhalten deutet auf zwei isomerische Modificationen.

Eine mit Phosphor noch mehr gesättigte Verbindung bekam H. Rose, als er neutrales phosphorsaures Kupferoxyd über der Spirituslampe so lange in einem Strome von Wasserstoffgas glühte, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, zuletzt aber schwarzgrau krystallisirt. Sie besteht aus 2 At. Kupfer und 1 Aequiv. Phosphor, Cu^2P. — Durch eine geringe Beimischung von Phosphor wird das Kupfer so hart, dass es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann *).

Auch *Kohlenstoff* verbindet sich mit dem Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem *Wasserstoff*.

Mit dem *Kiesel* verbindet sich das Kupfer, wenn sie zusammen reducirt werden.

Kupferlegirungen. Mehrere Legirungen des Kupfers sind durch ihre ausgedehnte Anwendung von der gröfsten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radicalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt.

Kupfer und *Selen* verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel stattfindet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel stahlgrau von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Kupfersubsulfuret. Geröstet wird sie schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selen, aber wird darauf langsam verändert, und giebt

*) Ich habe ein von phosphorhaltigem Kupfer verfertigtes Federmesser gesehen, welches die Hrn. v. Helwig und Hjelm hatten machen lassen; es hatte die Farbe des Kupfers, lief aber an der Luft allmälig schwarz an.

noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist auf der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland und auf dem Harze gefunden worden. Wenn ein Kupferoxydsalz mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selen als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt sie die Hälfte ihres Selens ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück.

Das Kupfer verbindet sich mit dem *Arsenik,* aber es behält dieses nicht, sondern der gröfsere Theil desselben verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arseniger Säure, Kohlenpulver und Kupferspänen, unter einem Fluss von Glas, geschmolzen wird. Die Verbindung ist weifs, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer entweicht das meiste Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich in's Gelbe.

Gleiche Theile Kupfer und *Silber* geben ein gelbes, messingähnliches Metallgemisch, das von 2 Procent Arsenik eine silberweifse Farbe erhält, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 Procent Arsenik wird es spröde.

Mit *Molybdän* giebt das Kupfer eine blassrothe, etwas dehnbare Legirung, wenn nicht das Molybdän vorschlägt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Kupfer zur dunkelbraunen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist.

Mit *Titan* hat man keine Verbindung hervorbringen können.

Mit *Antimon* schmilzt das Kupfer leicht zusammen und giebt eine blassrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren gering war. Gleiche Theile geben eine spröde Metallmasse von violetter Farbe.

Die Verbindungen des *Goldes,* des *Platins* und des *Silbers* mit dem Kupfer habe ich schon bei diesen Metallen angeführt.

1 Thl. *Iridium* schmilzt mit 4 Thln. Kupfer zu einem blassrothen, geschmeidigen Gemische zusammen. Ein Zusatz von ungefähr $1/8$ Zink macht dasselbe silberähnlich und sehr politurfähig.

Mit dem *Quecksilber* verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgam zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, oder man reducirt Kupferoxyd mit Wasserstoffgas, und übergiefst das vertheilte Kupfer mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxyduls, wovon es amalgamirt wird; man reibt es darauf mit seinem 3fachen Gewicht Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemisch in einem Tiegel. Das Amalgam hat eine hellrothe Farbe. Runge hat ein sonderbares Amalgamations-Phänomen entdeckt. Man giefst Wasser auf Quecksilber in einem Glase, bringt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so dass das Quecksilber nicht dadurch angegriffen werden kann, wirft ein kleines Stück schwefelsauren Kupferoxyds von der Gröfse eines Weizenkorns hinein und schiebt einen Eisendraht in die Flüssigkeit bis auf das Quecksilber. In dem Augenblicke, wo das Quecksilber von dem Eisen berührt wird, geräth das kleine blaue Salzstück in Bewegung, und fährt auf der Quecksilberoberfläche umher, so lange von dem Salze noch etwas übrig ist. Wird der Stahldraht herausgezogen, so hört die Bewegung sogleich auf, aber sie beginnt von Neuem, wenn man ihn wieder bis in das Quecksilber einschiebt. Durch den elektrischen Strom, welcher zwischen dem Eisen und Quecksilber entsteht, wird das Kupfersalz an dem Quecksilber reducirt und das Metall amalgamirt, indem das Salz zu einer kupferfreieren Quecksilberfläche verrückt wird, in Folge der Repulsion zwischen dem Amalgam, welches gebildet wird, und dem, welches bereits gebildet ist, und welches wegen seiner Leichtigkeit auf der Oberfläche bleibt. Dies glückt mit keiner anderen Säure als mit Salpetersäure, von der dazu so wenig erforderlich ist, dass Runge dies für eine anwendbare Prüfungsweise hält, um kleine Quantitäten von dieser Säure in einer Flüssigkeit zu entdecken.

Von den Verbindungen des Kupfers mit *Zink* und *Zinn* zu Messing, Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich will jedoch hier über den Ueberzug von Zinn (Verzinnung), den man den kupfernen Gefäfsen giebt, einige Worte sagen. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande gescheuert, so dass die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von

Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, worauf das kupferne Gefäfs über dem Feuer erhitzt wird, so dass es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun giefst man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis dass sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, worauf das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so grofser Wichtigkeit, dass sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefäfsen von Kupfer erneuert werde, dass man in letzteren Zeiten angefangen hat, sie von Dienstboten verrichten zu lassen.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in dem Haushalt, in den Künsten und Gewerben zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner farbigen Oxyde und Salze zu Farben, und mehrere davon sind Arzneimittel. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in gröfseren Dosen Erbrechen und in einer noch gröfseren Menge eingenommen, äufsern sie giftige Wirkungen, Kolikschmerzen, Erbrechen, Diarrhöe u. s. w. Das beste Mittel, diese Folgen zu heben, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hierbei so kräftig, dass, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspan, die innerhalb 2 Stunden einen Hund getödtet haben würde, ihm keine Art von Uebelsein verursacht, wenn sie mit viel Zucker gemischt ist. Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspan, in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2mal wiederholt ward, so, dass also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Aeufserlich wirken seine Präparate, in geringer Quantität, zusammenziehend, und in gröfserer reizend oder selbst als Aetzmittel. Als Arzneimittel werden von den Salzen des Kupfers gebraucht das schwefelsaure, essigsaure und basisch essigsaure Kupferoxyd, und das basische Doppelsalz aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure.

10. Wismuth. (*Bismuthum.*)

Das Wismuth ist schon von Alters her bekannt, es wurde jedoch häufig mit Zinn und Blei verwechselt. Stahl und Dufay zeigten zuerst, dass es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Metall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Seltner findet es sich in Verbindung mit Schwefel, Tellur und als Oxyd.

Aus den Erzen, welche gediegenes Wismuth enthalten, wird das Metall, namentlich in Sachsen, ganz einfach durch Aussaigerung gewonnen. Das zerkleinerte Erz wird in thönerne Röhren gefüllt, die in einem eigenen Ofen geneigt eingemauert liegen, und darin bis zum Glühen erhitzt; das ausschmelzende Wismuth läuft ab und wird in eisernen Pfannen aufgefangen*). Es kommt ohne weitere Zubereitung in den Handel und ist, im Verhältniss zur Seltenheit seines Vorkommens, sehr wohlfeil. In diesem Zustande ist es jedoch keineswegs rein, sondern enthält Arsenik, Eisen und wohl auch andere Metalle. Um es rein zu erhalten, löst man Wismuth in Salpetersäure auf und vermischt die klare Auflösung mit vielem Wasser; hierdurch wird das Wismuth als ein basisches Salz in Gestalt eines weifsen Niederschlages abgeschieden, und die anderen Metalle bleiben aufgelöst. Den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag vermischt man darauf mit etwas schwarzem Fluss und reducirt ihn bei gelinder Hitze in einem Tiegel, auf dessen Boden man das Metall nachher angesammelt findet. Nach Chaudet soll man das gewöhnliche, unreine Wismuth auf einem Test oder einer Capelle, wie sie zum Abtreiben des Silbers angewandt werden, schmelzen, wobei es oxydirt und von der Capelle eingesogen wird. Die Capellmasse soll man darauf mit 2 Thln. schwarzem Fluss mengen und in einem Tiegel das Wismuth daraus reduciren. Bei nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens soll man ein ziemlich reines Metall erhalten.

Das Wismuth hat eine weifse Farbe, mit einem Stich in's

*) Als man im J. 1770 bei Gregersklack am Bispberge in Dalarne nach Metallen suchte und den Fels durch Anwendung von Holzfeuer sprengte, floss eine bedeutende Menge Wismuth aus. Später suchte man dieses Metall an demselben Orte, fand aber nur einige Stufen für Sammlungen.

Röthliche. Es ist stark glänzend und von grofsblättrig krystallinischem Gefüge. Es ist spröde und leicht zu pulvern, in ganz reinem Zustande soll es jedoch etwas geschmeidig sein. Eine gegossene Wismuthstange von $^{1}/_{10}$ Zoll Durchmesser trägt, nach Muschenbröck, ein Gewicht von ungefähr 40 Pfund. Das Wismuth hat eine grofse Neigung zu krystallisiren. Man braucht nur ein oder einige Pfund davon zu schmelzen, bis zur Erstarrung der Oberfläche langsam erkalten zu lassen, und den noch flüssigen Theil alsdann auszugiefsen, um die inneren Wände des Tiegels mit schönen würfelförmigen, oft wie Kochsalz treppenförmig auf einander gehäuften Wismuthkrystallen ausgekleidet zu erhalten*). Seine Grundform ist, wie die der meisten Metalle, ein reguläres Octaëder. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,03084, nach Dulong und Petit = 0,0288. Sein spec. Gewicht ist 9,83; durch vorsichtiges Hämmern kann es bis zu 9,8827 gebracht werden. Nach Scheerer's und Marchand's Versuchen ist das specifische Gewicht des reinen Wismuths nur 9,799 und das des im Handel vorkommenden 9,783. Sie fanden, dass Wismuth durch starken Druck an Dichtigkeit verliert, und geben an, dass ein Stück reines Wismuth nach einem Drucke von 100000 Pfund = 9,779, nach einem Drucke von 150000 Pfund = 9,655, und nach einem Drucke von 200000 Pfund nur 9,556 specifisches Gewicht hat. Dieses anomale Verhalten kann schwerlich einen

*) Die fremden Einmischungen, besonders der Arsenikgehalt, im käuflichen Wismuth, sind seiner Krystallisation hinderlich. Um es in ausgezeichnet schönen und grofsen Krystallen zu erhalten, schmilzt man es daher, nach Quesneville's Angabe, einige Zeit, am besten stundenlang, mit ganz wenig Salpeter, aber bei einer Temperatur, wodurch in letzterem eine gelinde Gasentwickelung entsteht. Wenn eine herausgenommene Probe vom Metalle sich beim Umschütteln auf der Oberfläche grün oder goldgelb färbt, so ist es hinreichend lange geschmolzen; so lange sich aber die Probe beim Umschütteln roth, violett oder blau zeigt, muss das Schmelzen fortgesetzt werden. Das Metall wird darauf in einen zuvor erhitzten Tiegel ausgegossen und derselbe mit einem dünnen Eisenbleche bedeckt, auf welches man glühende Kohlen legt, um die zu schnelle Erstarrung der Oberfläche des Wismuths zu verhindern. Sobald ein grofser Theil der Metallmasse erstarrt ist, schmilzt man mittelst einer glühenden Kohle an der Seite ein Loch in die Oberfläche, und giefst den noch flüssigen Theil aus. Im Tiege findet man aufserordentlich schöne, oft Zoll lange, gewöhnlich mit den schönsten Farben angelaufene Wismuthkrystalle.

andern Grund haben, als innere Risse, wodurch sich das Metall, wenn es dem Drucke nachgiebt, in der entgegengesetzten transversalen Richtung oder in die Breite in einem gröfseren Verhältnisse ausdehnt. Es ist leichter schmelzbar als Blei, und schmilzt, nach Creighton's Versuchen, bei + 246°. Wenn es einmal geschmolzen ist, so kühlt es sich bis zu + $242\frac{1}{4}$° ab, ehe es zu erstarren anfängt. Rudberg fand den Erstarrungspunkt des Wismuths bei + 264°. Diese verschiedenen Angaben beruhen unstreitig auf ungleich richtig justirten Thermometerscalen. Das Wismuth zeigt dasselbe Phänomen wie das Wasser, nämlich sich im Augenblicke des Erstarrens ganz stark auszudehnen, so dass die äufsere, bereits erstarrte Rinde beim Erstarren der inneren Masse durchbrochen wird und ein noch flüssiger Theil herausquillt und darauf erstarrt. Dieser Umstand beruht, nach Marx, darauf, dass das Wismuth einen Punkt der höchsten Dichtigkeit hat, der einen oder einige Grade über demjenigen liegt, wobei die Krystallisation beginnt, und unter welchem Punkte das Metall sich wieder durch Abkühlung ausdehnt. Darum zersprengt das Wismuth, gleich wie gefrierendes Wasser, die Gefäfse, worin es erstarrt. Bei einem Versuche, zu bestimmen, wie viel Wismuth im Erstarrungsaugenblick ausgepresst werde, glaubt Marx gefunden zu haben, dass es $\frac{1}{53}$ vom Ganzen betrage. In hoher Temperatur ist das Wismuth flüchtig und lässt sich in verschlossenen Gefäfsen überdestilliren; es sublimirt sich dabei in Blättchen.

Das Wismuth bleibt, nach v. Bonsdorff, in der Luft unverändert, sie mag trocken oder feucht sein, mag Kohlensäure enthalten oder nicht. Enthält aber die Luft ein wenig Schwefelwasserstoff, so läuft es bald an. Lässt man es lange Zeit in kohlensäurefreiem Wasser liegen, so bildet sich zuerst ein flockiges Hydrat, und darauf setzen sich sparsame, kleine hochgelbe Krystalle an die Fläche des Metalls an, wozu aber lange Zeit erforderlich ist. Hat Kohlensäure dabei Zutritt, so bilden sich auch Schuppen von kohlensaurem Wismuthoxyd. Nach einigen Monaten wird die Oberfläche des Metalls veilchenblau und zuletzt blau. Dieses Anlaufen findet noch leichter in einem verschlossenen Gefäfse statt, wenn das Wasser darin lufthaltig ist. Nach einem Jahr ist das blau Angelaufene braungrau geworden, und zeigt dann Merkmale von Krystallisation. v. Bonsdorff glaubt, dass dieses Angelaufene Wis-

muthoxydul sei. Andrews fand, dass wenn man ein Stück Wismuth in Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht legt und dasselbe, wenn es anfängt sich mit Heftigkeit aufzulösen, mit Platin berührt, die Lösung unterbrochen wird und nicht wieder beginnt, wenn man das Platin wegnimmt, wo sich dann aber das Wismuth mit einer schwarzen Haut bekleidet. Die Berührung mit dem Platin scheint das Wismuth in den veränderten elektrochemischen Zustand zu versetzen, welchen ich bereits im Bd. I. S. 109 angeführt habe, und durch welchen das Vereinigungsstreben des Metalls zum Sauerstoff bis zu dem Grade vermindert wird, dass jetzt nur Wismuthoxydul oder dessen salpetersaures Salz gebildet wird. Das Wismuth kann aus seinen Lösungen durch schweflige Säure bei der Siedehitze der Flüssigkeit reducirt werden.

Das Atomgewicht des Wismuths ist = 1330,377 und das Symbol desselben = Bi. Mit anderen Körpern vereinigt es sich vorzugsweise zu Doppelatomen. Bi wiegt 2660,754. Man nahm anfänglich an, dass sein Atomgewicht 886,918 sei, in der Vermuthung, dass sein Oxyd aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff bestehe. Aber eine genauere Kenntniss der Verbindungen dieses Metalls hat nacher gezeigt, dass diese Vermuthung unrichtig war.

Das Wismuth hat drei bekannte Oxydationsstufen, und es folgt in seiner Oxydationsreihe dem Antimon, mit dem es im Uebrigen viele Analogie hat.

1. *Wismuthoxydul* bildet sich in geringer Menge auf der Oberfläche des Wismuths, wenn man es lange Zeit in einer Temperatur geschmolzen erhält, welche wenig seinen Schmelzpunkt übersteigt, indem sich dann eine dunkle Haut darauf bildet. Ferner erzeugt es sich um den negativen Leiter einer äufserst schwachen hydroelektrischen Vorrichtung, wenn die Flüssigkeit um den negativen Leiter salpetersaures Wismuthoxyd ist. Nach Vogel erhält man es, wenn basisches salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefäfsen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird. Es bildet sich dann ein kohlenschwarzes Pulver, welches man mit kochendem Wasser auszuwaschen und im luftleeren Raume zu trocknen hat. Es ist entzündlich und verbrennt, fast wie Zunder, zu Wismuthoxyd. In heifser Chlorwasserstoffsäure ist es löslich. Von verdünnter Salpetersäure wird es zerlegt, in Oxyd,

welches sich auflöst, und in metallisches Wismuth, welches als ein graues Pulver ungelöst bleibt. Das auf diese Weise bereitete Wismuthoxydul enthält jedoch immer Zinn, von dem es nicht befreit werden kann.

2. *Wismuthoxyd.* Es wird auf trockenem Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weifsglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen, kaum bemerklichen Flamme brennt. Es ist das dabei verflüchtigte Wismuth, welches brennt, und das sich dadurch bildende Oxyd schlägt sich rund umher nieder, wodurch es sublimirt worden zu sein scheint. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Wismuthoxyd zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zu einem dunkelbraunen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Im Schmelzen löst es Kieselsäure, Thonerde und Metalloxyde leicht auf. Das specif. Gewicht des geschmolzenen Oxyds ist 8,211. Das durch Wasser aus der Wismuth-Auflösung gefällte salpetersäurehaltige Oxyd wird durch kaustisches Kali oder Natron in reines Hydrat verwandelt. Ist das Wismuth, woraus das Salz bereitet worden ist, arsenikhaltig, wie dies zuweilen stattfindet, so kann nach Wittstein der Arsenikgehalt aus dem Hydrat entfernt werden, wenn man es mit dem kaustischen Alkali kocht. In überschüssigem kaustischen Kali ist es nicht löslich, eben so wenig in den kohlensauren Alkalien.

Das Wismuthoxyd besteht nach der Analyse von Lagerhjelm aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth . . .	89,87 . .	2
Sauerstoff . .	10,13 . .	3

Atomgewicht: 2960,754 = BiO^3 oder $\dddot{B}i$. Es ist eine schwache Basis, welche zwar neutrale Salze bilden kann, die aber im Allgemeinen leicht durch Wasser zersetzt werden, in freie Säure, die sich auflöst, und in ein basisches Salz, welches ungelöst bleibt.

3. *Wismuthsäure.* Dass Wismuth eine höhere Oxydationsstufe als die eben angeführte hat, war schon von Bucholz

und Brandes gefunden worden, indem sie die Bemerkung machten, dass eins von den hervorgebrachten Oxyden mit Salzsäure Chlor entwickelte; aber sie ermittelten dieses Verhalten nicht weiter. Aug. Stromeyer nahm 1832 diesen Gegenstand zur weiteren Forschung wieder auf, und versuchte mehrere Methoden, das Wismuthoxyd mit mehr Sauerstoff zu vereinigen. Mit Wasserstoffsuperoxyd glückte dies nicht. Dasselbe wird durch das Wismuthoxyd katalysirt, ohne dass sich dieses mit mehr Sauerstoff vereinigt. Dagegen fand er, dass das Wismuthoxyd, wenn man es geglüht und feingerieben mit chlorigsaurem Natron kocht, eine dunklere Farbe bekommt und zuletzt schwarzbraun wird. Dies gelang weniger gut mit dem Oxydhydrat, weil die Verbindung des Oxyds mit Wasser stark genug ist, um der Vereinigung mit Sauerstoff entgegen zu wirken. Das dadurch erhaltene schwarze Oxyd enthielt jedoch noch unverändertes Oxyd, welches er durch Salpetersäure auszuziehen versuchte, die mit der 9fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden war. Nach dem Auswaschen und Trocknen analysirte er dieses Oxyd, und fand darin 95,18 Theile Wismuthoxyd verbunden mit 4,82 Thln. Sauerstoff, und da dieses Verhältniss auswies, dass das höhere Oxyd das Metall mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff verbunden enthielt, wie das gewöhnliche Oxyd, so wurde man dadurch veranlasst, das für das Wismuth verworfene Atomgewicht = 886,918 wieder anzunehmen. Jacquelin, welcher 1837 die Untersuchung dieses Oxyds wieder aufnahm, fand, dass darin Kali enthalten ist, und dass also die von Stromeyer gefundenen Zahlen nicht richtig sein konnten, und zuletzt zeigte Arppe 1841, dass es auch Chlor oder chlorige Säure enthält. Durch die Untersuchungen, welche Arppe über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths vorgenommen hat, ist es endlich möglich geworden, zu richtigeren Begriffen darüber zu kommen.

Die Wismuthsäure wird nach Arppe's Versuchen nach folgender Methode erhalten: Man tropft salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lauge von kaustischem Kali, wodurch ein sehr fein zertheiltes Wismuthoxydhydrat niedergeschlagen wird, welches man nach beendigter Fällung mit dem überschüssigen Kalihydrat kocht, wohl auswäscht, und dann noch feucht mit einer warmen und so concentrirten Lösung von Kalihydrat vermischt, dass sie beim Erkalten Krystalle absetzt. In dieses

warme Gemenge leitet man Chlorgas, welches sogleich unter Entwickelung von Wärme absorbirt wird. Geschieht das Einleiten rasch, so erhält man in kurzer Zeit eine blutrothe Masse von schöner Farbe. Die geklärte Flüssigkeit ist ebenfalls roth gefärbt. Die ungelöste rothe Masse wird durch Waschen von der Mutterlauge befreit, aber man kann nicht den ganzen Gehalt von Alkali auswaschen, indem das Durchgehende noch alkalisch ist, selbst wenn das Waschen eine Woche lang fortgesetzt wurde. Der rothe Körper enthält aufserdem chlorige Säure. Digerirt man ihn gelinde mit verdünnter Salpetersäure, so entwickelt sich chlorige Säure, während sich das Kali mit der Salpetersäure vereinigt. Das Ungelöste ist dann ein dunkelrother Körper, welcher aus Wismuthoxyd besteht, verbunden mit Wismuthsäure. Wäscht man ihn aus und digerirt ihn dann weiter mit Salpetersäure von der Stärke, dass sie Wismuthoxyd auflösen kann, so wird das Wismuthoxyd ausgezogen, während die Wismuthsäure zurückbleibt, die man dann auswäscht und trocknet, worauf sie wasserhaltige Wismuthsäure ist.

Sie bildet ein heller rothgefärbtes Pulver, welches beim Erhitzen noch unter + 130° sein Wasser verliert und braun wird. Darüber erhitzt entwickelt es Sauerstoffgas, indem sich während der Zersetzung mehrere Male seine Farbe verändert, dadurch, dass bestimmte Verbindungen von Wismuthsäure mit Wismuthoxyd entstehen, von denen eine nach der anderen eine höhere Temperatur erfordert, um zersetzt zu werden. Zuletzt bleibt gelbes Oxyd zurück.

Die wasserhaltige Wismuthsäure wird durch Schwefelsäure zersetzt, indem Sauerstoffgas entwickelt und schwefelsaures Wismuthoxyd gebildet wird. Mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser wirkt nicht darauf. Verdünnte Salpetersäure löst oder zersetzt sie nicht; lässt man sie aber lange Zeit damit stehen, so wird sie durch die Salpetersäure in eine andere isomerische Modification versetzt, wodurch die Wismuthsäure gelb wird. Stärkere Salpetersäure zersetzt sie theilweise, indem Sauerstoffgas entwickelt und salpetersaures Wismuthoxyd gebildet wird. Aber ein Theil der Wismuthsäure geht dadurch in die gelbe Modification über und bleibt ungelöst. Behandelt man sie mit Salpetersäure in der Wärme, so wird sie vollständig zersetzt und aufgelöst, was aber sehr schwierig geschieht. Die braune wasserfreie Wismuthsäure wird durch Behandlung

mit Salpetersäure grün. Durch Salzsäure verwandelt sich die Wismuthsäure unter Entwickelung von Chlor in Wismuthchlorid. Rührt man die wasserhaltige rothe Wismuthsäure mit Wasser an und leitet Chlor hinein, so wird sie ebenfalls zersetzt, und basisches Wismuthchlorid bleibt ungelöst. Von kaustischem Kali wird sie in kleiner Menge aufgelöst, die Lösung ist roth. Verdünnt man die rothe Lösung mit Wasser, so schlägt sich saures wismuthsaures Kali in blass rosenrothen Flocken nieder, ohne dass jedoch die Säure auf diese Weise ganz ausgefällt werden kann. Diese rothen Flocken entwickeln in der Flüssigkeit langsam Sauerstoffgas und verwandeln sich in braunes wismuthsaures Wismuthoxyd. Dies geschieht rasch, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, oder wenn man die Wismuthsäure mit Kalilauge kocht. Im Uebrigen vereinigt sich die Wismuthsäure am besten mit Kali in dem Augenblicke, wo sie gebildet wird, entweder wenn man chlorigsaures Kali mit Kali im Ueberschuss mit Wismuthoxyd kocht, oder wenn man Wismuthoxyd mit einer concentrirten Kalilauge mengt und dann Chlorgas hineinleitet. Die Lösung ist roth und um so tiefer gefärbt, je mehr Wismuthsäure sich darin aufgelöst hat. Beim Verdunsten lässt sie eine rothe Salzmasse zurück. Durch Concentrirung der Flüssigkeit und besonders während ihres Erkaltens setzt sich ein flockiges, weifses, in Wasser lösliches Salz daraus ab, welches auch wismuthsaures Kali enthält, das aber leicht zersetzt wird und dann braunes wismuthsaures Wismuthoxyd bildet. Dieses farblose Salz scheint eine Verbindung der gelben Modification von Wismuthsäure mit Kali zu sein. Ein ähnliches Salz wird in Wasser aufgelöst erhalten, wenn man chlorsaures Kali mit Kalihydrat zusammenschmilzt und dann Wismuthoxyd in kleinen Portionen nach einander hineinwirft, indem dieses sogleich höher oxydirt und aufgelöst wird. Behandelt man dann die erkaltete Salzmasse mit Wasser, so bekommt man eine farblose Auflösung von wismuthsaurem Kali, während sich ein gelbes wismuthsaures Wismuthoxyd abscheidet, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Die Wismuthsäure besteht nach Arppe's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth . . .	84,181 . .	2
Sauerstoff . . .	15,819 . .	5

Atomgewicht: 3160,754 = BiO^5 oder $\ddot{\ddot{B}}i$.

Die rothe wasserhaltige Säure enthält 3,42 Procent Wasser, entsprechend der Formel $\dot{H}\ddot{B}i$.

Die gelbe wasserhaltige Säure erhielt Arppe, als er eine sehr verdünnte Lösung von unterchloriger Säure in Wasser mit Kalihydrat in einigem Ueberschuss mengte und eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in kleinen Portionen nach einander hineintropfte. Sie fällt dann mit hellgelber Farbe nieder, aber sie wird leicht zersetzt und muss deshalb mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und ohne Wärme über Schwefelsäure getrocknet werden. Bei der Analyse fand er darin 82,71 Procent Wismuth, 15,54 Procent Sauerstoff und 1,75 Procent Wasser $= \dot{H}\ddot{B}i^2$. Er giebt an, dass sie durch Uebergiefsen mit Salpetersäure in die rothe Modification übergeht und dass sie die Salpetersäure dadurch hellroth färbt. Sie befindet sich jedoch jetzt in einem leicht zerstörbaren Zustande, und bildet bald einen grünen oder grünbraunen, in der Salpetersäure schwer löslichen Rückstand.

Wismuthsaures Wismuthoxyd. Die Wismuthsäure vereinigt sich mit dem Wismuthoxyd in mehreren Verhältnissen zu verschieden gefärbten Verbindungen.

1. Ich führte schon an, dass man bei der Bereitung der Wismuthsäure aus dem Oxyd mit Kali und Chlor eine blutrothe Masse erhält, die nach dem Auswaschen mit Wasser und nach kurzer Behandlung mit Salpetersäure, um das darin enthaltene chlorigsaure Kali zu zerstören, dunkelroth ist. Sie besteht nach Arppe's Analyse aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth	81,835	. . 8
Sauerstoff. . . .	13,841	. . 18
Wasser	4,324	. . 5

$= \ddot{B}i\,\ddot{B}i^3 + 5\dot{H}$. Die grüne Verbindung, welche durch Behandlung der wasserfreien Wismuthsäure mit Salpetersäure erhalten wird, ist nach Arppe's Analyse eben so zusammengesetzt, aber wasserfrei. Sie wird aufserdem in mehreren anderen Fällen erhalten, aber sie entsteht unter Verhältnissen, die nicht so genau bestimmt werden konnten, dass man sie sicher erhält, wenn man will. Als Arppe Wismuthoxyd mit chlorsaurem Kali und Kalihydrat schmolz und die Masse nachher in Wasser auflöste, blieb auf dem Boden ein schwerer kry-

stallinischer Körper ungelöst zurück, von dem er nichts Näheres anführt, aber in der Flüssigkeit wurde ein gelbes leichtes Pulver aufgeschlämmt, welches er nach dem Absetzen und Auswaschen analysirte. Nach dieser Analyse ist auch dieses $= \dddot{\text{Bi}}\,\ddot{\bar{\text{B}}}\text{i}^3$, aber es enthält die Säure in der gelben Modification.

2. Mengt man chlorigsaures Kali mit Kalihydrat und tropft eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit der Vorsicht hinein, dass nicht so viel davon hinzukommt, um weder das Kali zu sättigen, noch den ganzen Gehalt an chloriger Säure zu zersetzen, so entsteht ein gelber Niederschlag, der wohl ausgewaschen und dann ohne vorhergehendes Trocknen mit einer Flüssigkeit übergossen und digerirt wird, welche man dadurch erhält, dass eine Lösung von unterchloriger Säure in Wasser mit kaustischem Kali gesättigt wird, welches letztere hinzugesetzt wird, bis eine deutliche aber nicht starke alkalische Reaction eingetreten ist. Die Digestion damit wird fortgesetzt, bis der Wismuth-Niederschlag braun geworden ist, wie Bleisuperoxyd. Um recht sicher zu sein, dass das Ganze in diesen braunen Körper verwandelt worden sei, ist es am besten, ihn noch einmal mit einer neuen Portion von derselben Flüssigkeit zu digeriren, worauf man ihn mit siedendem Wasser gut auswäscht, was ziemlich langsam geschieht.

Er bildet nach dem Trocknen ein dunkelbraunes Pulver, welches im Ansehen der wasserfreien Wismuthsäure sehr ähnlich ist, aber es enthält chemisch gebundenes Wasser, welches davon hartnäckig zurückgehalten wird, und welches zu seiner Austreibung nach Arppe's Versuchen erforderte, dass das Pulver mehrere Stunden lang einem Strome von trockener Luft bei + 150° ausgesetzt wurde, wobei es nichts von seinem Sauerstoff verlor. In seinen Eigenschaften unterscheidet es sich von der Wismuthsäure dadurch, dass es durch Salpetersäure nicht grün wird, welche es nur schwierig angreift, und dadurch, dass wenn man zu einem Gemenge von demselben mit Salpetersäure einige Tropfen von einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, ein starkes Brausen entsteht und die Flüssigkeit dunkelbraun wird. Durch einen Zusatz von Ammoniak, oder durch Verdünnung, Erwärmung und Verdunstung im luftleeren Raume wird die Flüssigkeit farblos. Concentrirte Salpetersäure löst aus der braunen Verbindung Wismuthoxyd auf und lässt Wismuthsäure in ihrer gelben Modification zurück.

Wird es lange Zeit mit verdünnter Salpetersäure digerirt, so erhält man zuerst gelbe Wismuthsäure, die sich aber dann allmälig in das grüne wismuthsaure Wismuthoxyd verwandelt. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es leicht aufgelöst.

Fremy, der ebenfalls dieselbe Verbindung hervorbrachte, bereitet sie nach folgender Methode: Man mengt Wismuthoxyd mit trockenem kaustischen Natron und erhitzt sie zusammen, während die Luft völligen Zutritt hat, wodurch sich das Oxyd höher oxydirt und in dem Alkali auflöst. Dann wird die Salzmasse mit einer Lösung von Natronhydrat übergossen und damit gekocht, wodurch das braune Oxyd abgeschieden wird. Dasselbe wird mit Wasser ausgewaschen, dann mit Salpetersäure behandelt, um Natron daraus auszuziehen, wohl ausgewaschen und getrocknet. Nach dem, was im Vorhergehenden angeführt worden ist, bildet sich bei diesem Versuche wismuthsaures Kali, in welchem die Wismuthsäure durch das Kochen mit der Natronlauge einen Theil von ihrem Sauerstoff verliert, und sich in diese Verbindung von Wismuthoxyd mit Wismuthsäure verwandelt. Fremy erklärt dies anders. Er nennt den braunen Körper Wismuthsäure, und glaubt, dass er durch das Kochen mit der Natronlauge sein Vermögen verliere, mit chemisch gebundenem Wasser vereinigt zu sein, wodurch er dann auch das Vermögen verlieren müsse, mit dem Alkali vereinigt zu sein.

Das wasserfreie dunkelbraune Oxyd besteht nach den übereinstimmenden Analysen von Arppe und von Fremy aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth	86,931 . .	2 oder 4
Sauerstoff	13,069 . .	4 » 8

Arppe's Versuche weisen aus, dass es durch Salpetersäure in Oxyd und in Säure zersetzt wird. Es ist also nicht als ein selbstständiger Oxydationsgrad zu betrachten, und es besteht dann, gleichwie die entsprechende Verbindung vom Antimon, aus 1 Atom Oxyd und 1 Atom Säure, oder aus:

	Procente.	Atome.
Wismuthoxyd . .	48,376 . .	1
Wismuthsäure . .	51,624 . .	1

Atomgewicht: 6121,518 = $\overset{\cdots}{\not{\mathrm{B}}}\mathrm{i}\overset{\vdots\cdot\vdots}{\mathrm{B}}\mathrm{i}$.

3. Kocht man die gelbe wasserhaltige, nach der oben angeführten Methode bereitete Wismuthsäure mit der alkali-

schen Flüssigkeit, aus welcher sie niedergeschlagen worden ist, so zersetzt sie sich und wird endlich leberbraun, im Ansehen ganz ähnlich dem Manganoxyd-Oxydul. Ein Rückhalt von Alkali, unterchloriger Säure und Salpetersäure kann daraus leicht ausgewaschen werden, aber eine Portion Wasser wird hartnäckig davon zurückgehalten. Beim Erwärmen löst sie sich leicht und ohne Rückstand in Salpetersäure auf. Sie wird auch leicht von Schwefelsäure und von Salzsäure aufgelöst. Durch Kochen mit chlorigsaurem Alkali, welches überschüssiges Alkali enthält, verwandelt sie sich in die zunächst vorhergehende Verbindung. Sie besteht nach Arppe aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth	88,375 . .	8
Sauerstoff . . .	11,625 . .	14,

was 3 Atomen Wismuthoxyd und 1 Atom Wismuthsäure entspricht $= \dddot{\mathrm{Bi}}^3 \ddot{\ddot{\mathrm{Bi}}}$.

Arppe hat allerdings noch einige andere Verbindungen zwischen der Säure und dem Oxyd beschrieben und analysirt, aber mit Resultaten, welche Gemenge von den vorhergehenden unter sich oder mit der Säure im wasserhaltigen Zustande anzudeuten scheinen. Arppe berechnet aufserdem das Atomgewicht für das Wismuth = 886,918, und gelangte dadurch für die von ihm analysirten Verbindungen zu ganz anderen Zusammensetzungsansichten, als ich hier dargestellt habe.

Schwefelwismuth. Das Wismuth vereinigt sich leicht und unter Feuererscheinung mit Schwefel, wenn man sie wohl gemengt zusammen erhitzt, und das Schwefelwismuth lässt sich mit Wismuth nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Wir kennen davon noch nicht mehr als zwei bestimmte Verbindungen.

1. *Wismuthsulfuret.* Es wurde 1834 von Mather entdeckt, der es auf die Weise erhielt, dass er Wismuth und Schwefel zusammenschmolz und die Masse dann in einem bedeckten Tiegel bis zum Weifsglühen erhitzte, worauf diese Verbindung übrig blieb. Sie ist auch natürlich gefunden worden bei Gregersklack am Bispberge, und gab Veranlassung zu dem S. 570 in der Note erwähnten ausgeschmolzenen Wismuth. Nach Wertheim wird sie krystallisirt erhalten, wenn man Wismuth und Wismuthsulfuret zu gleichen Gewichten zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse langsam erkalten lässt, indem dann das Sulfuret aus dem noch flüssigen Metall auskrystalli-

sirt, so dass dies von den Krystallen abgegossen werden kann. Diese Krystalle werden leicht regelmäfsig erhalten in Gestalt von rechtwinkligen Prismen, und bestehen aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth . . .	86,865 . .	2
Schwefel . . .	13,135 . .	2

Atomgewicht: 3063,084 = BiS^2 oder $\ddot{Bi}$. Es ist ganz unbekannt, ob es die Eigenschaften einer Schwefelbasis besitzt.

2. *Wismuthsesquisulfuret* kommt im Mineralreiche vor. Seine Krystalle gehören dem prismatischen System an, besitzen Metallglanz und eine zinnweifse Farbe. Auf trockenem Wege wird es hervorgebracht, wenn man pulverförmiges Wismuth mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Schwefel gemengt zusammenschmilzt. Die Verbindung ist grau und porös; aber sie kann geschmolzen werden, wodurch sich der Ueberschuss des Schwefels verflüchtigt. Die geschmolzene Masse zeigt einen blättrig krystallinischen Bruch. Nach Marx dehnt sie sich im Erstarrungsmomente um $\frac{1}{4}$ ihres Volums aus. Ihr specifisches Gewicht wird verschieden angegeben, von 6,5 bis 7,501.

Auf nassem Wege wird es erhalten, wenn man Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung eines Wismuthoxydsalzes leitet. Durch die zuerst hineinkommenden Gasblasen wird die Flüssigkeit braun, und darauf entsteht ein kohlschwarzer Niederschlag von Schwefelwismuth.

Das Wismuthsesquisulfuret ist nicht nur eine Schwefelbasis, sondern auch ein Sulfid, welches im Mineralreiche nicht selten mit metallischen Schwefelbasen verbunden vorkommt. In dieser Beziehung könnte es *wismuthiges Sulfid* genannt werden. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Wismuth . . .	81,59 . .	2
Schwefel . . .	18,41 . .	3

Atomgewicht: 3264,249 = BiS^3 oder $\dddot{Bi}$. Ob das Wismuth eine der Wismuthsäure entsprechende Schwefelungsstufe habe, ist nicht untersucht.

Phosphorwismuth. Phosphor und Wismuth haben nur schwache Verwandtschaft zu einander. Lässt man auf Wismuth, welches in einem Glaskolben schmilzt, Phosphor fallen, so sublimirt der Phosphor ab, ohne sich damit zu verbinden, und im Metalle findet man nur Spuren von Phosphor. Leitet

man dagegen in eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd Phosphorwasserstoffgas, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Bei der Destillation verliert es seinen ganzen Phosphorgehalt.

Wismuthlegirungen. Das Wismuth verbindet sich leicht mit den Metallen; diese Verbindungen sind in der Regel leicht schmelzbar. Es vereinigt sich leicht mit den Radicalen der Alkalien. Wasser oxydirt in diesen Legirungen das Alkalimetall unter Wasserstoffgas-Entwickelung und lässt das reine Wismuth pulverförmig zurück. Die Verbindung mit *Kalium* erhält man, wie Vauquelin zuerst fand und wie ich schon beim Antimon anführte, durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit zweifach-weinsaurem Kali.

Eben so erhält man die Verbindung mit *Natrium*. Nach Marx dehnt sich ein, aus ungefähr gleichen Volumen beider Metalle zusammengeschmolzenes Wismuthnatrium beim Erstarren stark aus, was er beim Wismuthkalium nicht fand.

Mit *Selen* verbindet sich das Wismuth leicht und unter schwacher Feuererscheinung. Die Verbindung fliefst bei Glühhitze mit spiegelnder Oberfläche; sie ist silberweifs, glänzend und im Bruche stark krystallinisch.

Tellurwismuth. Es findet sich als Mineral und zwar öfters krystallisirt bei Schemnitz in Ungarn. Es sieht im Ganzen wie Schwefelwismuth aus. Es ist eine Verbindung von 1 At. Wismuthsesquisulfuret und 2 Atomen Wismuthsesquitelluret $= \overset{'''}{\mathrm{B}}\mathrm{i} + 2\ \mathrm{BiTe}^3$. Wismuth und Tellur lassen sich übrigens nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Zum *Arsenik* hat das Wismuth eben so schwache Verwandtschaft wie zum Phosphor, und aus der Verbindung lässt sich das Arsenik durch Hitze austreiben, so dass, nach Bergman, das zurückbleibende geschmolzene Metall nur $1/15$ Arsenik zurückbehält. Auf nassem Wege erhält man diese Arsenikverbindung durch Zersetzung eines Wismuthsalzes mit Arsenikwasserstoffgas; durch Destillation wird sie ebenfalls zersetzt.

Mit *Wolfram* bildet Wismuth eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe.

Mit *Antimon* lässt es sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Gemisch von 1 Antimon und $1/2$ oder mehr Wismuth dehnt sich im Augenblicke des Erstarrens aus, was Antimon allein nicht thut.

Der spröden Verbindungen des Wismuths mit *Gold*, *Platin*, *Palladium* und *Rhodium* ist schon bei diesen Metallen Erwähnung geschehen.

Mit *Silber* giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Capelle, statt des Bleies, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, dass das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Capelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Bleies bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, aufser dem höheren Preise, das Unvortheilhafte, bei dem Treiben in starker Hitze in's Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kugeliger Oberfläche und klebt nicht selten an die Capelle, deren Farbe dabei weit dunkler ausfällt. Beim Ausscheiden des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, dass das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in eine unebene, halb blumenkohlähnliche Masse auswuchs, die mit einer neuen Quantität Blei abgetrieben werden musste, und wobei sich fand, dass auch Silber mit in die Capelle einging. Ich erhielt eine Probe des so erstarrten Silbers und fand, dass es Wismuthsilber war.

Mit *Quecksilber* giebt das Wismuth ein sehr flüssiges Amalgam. Gleiche Theile von beiden, zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Krystalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind.

Mit *Kupfer* giebt Wismuth eine blassrothe und spröde Verbindung.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke, und in der Medicin wendet man das basische salpetersaure und das kohlensaure Wismuthoxyd als kräftige wurmvertreibende und krampfstillende Mittel an.

11. Zinn. (*Stannum.*)

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; schon in den Büchern Mosis ist seiner erwähnt. Es kommt nicht sehr allgemein vor. In Europa sind die wichtigsten Zinnbergwerke in England, Sachsen und Böhmen; in Asien auf der Halbinsel Malakka und der Insel Banka; in Amerika in Mexico und Chili. Malakka liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. In Schweden kommt es in so geringer Menge vor, dass man es nur als Stufen in Mineraliensammlungen aufbewahrt hat.

Das Zinn findet sich nicht gediegen, auch nur selten mit Schwefel verbunden. Das allgemeinste Zinnerz ist das Zinnoxyd (Zinnstein). Es kommt im Urgebirge oder in secundären Lagern, die aus zerstörtem, zinnführendem Urgebirge bestehen, vor, gewöhnlich in Begleitung von Arsenik, Kupfer, Zink, Eisen, Wolfram, Molybdän etc., deren Gegenwart dann den Zinnschmelzprocess, wie z. B. in Sachsen, verwickelt macht und wodurch ein weniger reines Zinn gewonnen wird. In England findet sich das Zinnoxyd theils auf Gängen im Urgebirge, theils in Lagern im aufgeschwemmten Lande; das auf letztere Art vorkommende Erz bildet, angesammelt unter Lagern von aufgeschwemmtem Lande, kleinere und gröſsere abgerundete Körner, die mit den anderen, sie begleitenden Gesteingeröllen offenbar aus ihrer ursprünglichen Lagerungsstätte vom Wasser weggeführt, durch die Bewegung abgerundet, und dabei zugleich von anderen metallischen Mineralien, die weicher und leichter zerreibbar waren, befreit wurden. In der That kommt solches Zinnerz (das *Stream-tin* der Engländer), von keinem anderen Erze begleitet, vor, und dies ist der Grund, warum es ein vollkommen reines Zinn liefert. Der Schmelzprocess besteht in einer einfachen Reduction des Erzes mit Holzkohle in eigenen, den schwedischen Kupferschmelzöfen ähnlichen, Gebläseöfen, und es werden daraus 65 bis 75 Procent Zinn gewonnen. — Das Zinnerz aus den Gängen dagegen muss durch Pochen und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, worauf es in Flammöfen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird auf's Neue in einem Flammofen bei gelinder

Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und fliefst von einer schwerflüssigeren Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses ausfliefsende Zinn wird in England *common grain-tin* genannt. Das rückständige wird darauf eingeschmolzen und in Kessel gegossen, in denen man es langsam erkalten lässt, wodurch sich ein grofser Theil von fremden Verbindungen, besonders einer bestimmten Verbindung von Antimonzinn mit Antimonblei, in Krystallen ausscheidet, von denen das reinere Zinn bei einer Temperatur, die wenig seinen Schmelzpunkt übersteigt, in Formen abgelassen wird, worauf es das Blockzinn (*ordinary-tin*) bildet. Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel am gewöhnlichsten. Das Malakka-Zinn wird für eben so gut wie das englische *grain-tin* gehalten, aber das aus Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalte wie das *ordinary-tin* der Engländer *).

*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils in Folge der Gewinnung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, dass es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Merkmale an: Reines Zinn ist silberweifs; zieht es in's Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weifser, aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruche, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte, weifse Farbe und ein weiches, musartiges Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicheren Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist, es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugiefsen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weifse Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn enthält, löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik, das meiste Arsenik findet sich aber, nach Wr., in dem entwickelten Wasserstoffgas. Wenn die

Im Handel erhält man jedoch niemals ein vollkommen reines Zinn, und man muss sich ein solches selbst bereiten. Zu diesem Zwecke löst man Zinn in Salzsäure auf, wobei Kupfer, Antimon und Blei ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird zur Entfernung des gröfsten Theils von überschüssiger Säure verdunstet, dann mit Wasser verdünnt und Zinnoxydul durch kohlensaures Alkali siedend daraus niedergeschlagen, welches man wohl auswäscht und dann mit Salpetersäure behandelt, wodurch das Zinnoxydul beim Erhitzen des Gemenges in ein, in der Salpetersäure unlösliches Zinnoxyd verwandelt wird, während die Oxyde derjenigen Metalle, welche neben dem Zinn von der Salzsäure aufgelöst worden sein konnten, in der Lösung zurückbleiben. Löst man das Zinn nicht zuerst in Salzsäure auf, sondern behandelt man es sogleich mit Salpetersäure, so erhält man ein Zinnoxyd, welches sowohl Antimonsäure als auch Kupferoxyd enthält. Das Zinnoxyd wird gut ausgewaschen und vor der Esse entweder im Kohlentiegel oder in einem gewöhnlichen Tiegel mit schwarzem Fluss reducirt.

Das reine Zinn hat eine silberähnliche weifse Farbe und starken Glanz; es ist sehr weich und geschmeidig, und lässt sich zu dünnen Blättern, von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke und darunter, ausschlagen, in welcher Form es, unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol, zum Spiegelbeleg angewendet wird. Beim Biegen giebt es einen eigenen Laut, was von einem Zerreifsen des Zusammenhanges zwischen den kleinsten Theilchen herrührt. Dieser Umstand ist Ursache, dass das Zinn, zu Draht gezogen, spröde ist, und dass ein Draht von $\frac{1}{15}$ Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Beim Biegen oder Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch, der lange an den Fingern haftet. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,05623, nach Dulong und Petit = 0,0544. Das specif. Gewicht des Zinns ist 7,285; nach dem Auswalzen ist es 7,293 *); im Allgemeinen ist es um so leichter, je reiner es ist. Mit verschiedenen anderen, schwereren Metallen zusammengeschmolzen,

Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlaugensalz einen weifsen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.

*) Herapath behauptet, das Zinn werde durch Hämmern nicht dichter.

giebt es Legirungen, die ein gröſseres specif. Gewicht haben, als das des schwereren Metalls ist. Nach Creighton's Versuchen schmilzt das Zinn bei + 228°; aber es kann alsdann bis zu 225½° abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt; dann aber steigt die Temperatur plötzlich bis auf 228°. Rudberg fand genau denselben Schmelzpunkt, wiewohl beim Wismuth seine Resultate von denen Creighton's abweichen. Kupffer fand + 230°. Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Zinn, aber unregelmäſsig. Frankenheim hat gefunden, dass die Krystallform des Zinns dem regulären System angehört. Dagegen hat Miller Krystalle davon erhalten, die dem pyramidalen System angehören. Vielleicht ist das Zinn dimorph, gleichwie das Platin. Bis jetzt ist das Zinn das einzige regulinische Metall, dessen Krystalle dem letzteren System angehören. Miller erhielt das Zinn dadurch krystallisirt, dass er durch eine schwache Auflösung von Zinnchlorür mittelst Zinndrähten einen sehr schwachen, aber lange fortgesetzten hydroelektrischen Strom leitete. Die Krystalle wuchsen auf dem negativen Drahte und wurden zuweilen hemitropisch mit einspringenden Winkeln erhalten. Miller versuchte auch, Krystalle durch langsames Erkalten des geschmolzenen Zinns und durch Abgieſsen des noch nicht erstarrten Theils darzustellen, und fand, dass die sich dadurch bildenden Krystalle achtseitige Prismen sind. Bei der Hervorbringung der Krystalle nach dieser Weise muss man inzwischen sicher sein, dass das Zinn recht rein sei, weil die Krystalle sonst aus Verbindungen des Zinns mit Eisen und Antimon bestehen können. Die Neigung des Zinns zu krystallisiren ist im Uebrigen sehr groſs. Man braucht nur von geschmolzenem Zinn die oberste glatte Fläche durch eine schwache Säure aufzulösen, indem man z. B. das Zinn zuerst rasch in Königswasser oder in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure eintaucht und dann die Säure wieder mit Wasser abspült, um die Oberfläche mit einer unregelmäſsigen Krystallisation bedeckt zu erkennen, gleichwie auf gefrorenen Fensterscheiben. (M. s. ferner verzinntes Eisenblech beim Eisen.) Miller giebt an, dass das regelmäſsig krystallisirte Zinn ein niedrigeres specifisches Gewicht besitze, als das nach dem Schmelzen erstarrte, nämlich nur 7,1. Bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich sehr langsam.

Das Atom des Zinns wiegt 735,294 und wird mit Sn ausgedrückt.

Zinnoxyde. Das Zinn verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, wiewohl die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentration der Säure erfordert. Salpetersäure greift das Zinn auf zwei ganz verschiedene Weisen an. Ist die Säure bis zu einem gewissen Grade verdünnt und wird die Flüssigkeit kalt erhalten, so löst es sich, ohne besondere Gasentwickelung, auf Kosten sowohl der Salpetersäure als des Wassers auf, indem Zinnoxydul und Ammoniumoxyd gebildet werden, die sich beide mit unzersetzter Salpetersäure vereinigen. Ist die Säure dagegen concentrirt, oder wirkt sie im Sieden darauf ein, so entwickelt sich Stickoxydgas, es wird immer etwas Ammoniumoxyd dabei gebildet, aber das Zinn oxydirt sich zu Oxyd, welches von der Säure nicht aufgelöst wird, sondern ein weifses Pulver bildet. Legt man Zinn in rothe rauchende Salpetersäure, so wird es mit der gröfsten Heftigkeit aufgelöst; berührt man es aber dann mit einem Stück Platin, so nimmt das Brausen sehr bedeutend ab, ohne jedoch ganz aufzuhören. Dieses Verhalten ist dem analog, welches beim Wismuth angeführt wurde. Wegen der Verwandtschaft seiner Oxyde zu den Alkalien, wird es auch von einer Lösung von kaustischem Alkali aufgelöst, wenn man es damit digerirt. Ferner wird es in gewissem Grade beim Kochen mit den Lösungen gewisser Salze, z. B. saurem schwefelsauren Kali, Alaun und Salmiak, aufgelöst; andere oxydiren es, ohne es merklich aufzulösen, wobei die Flüssigkeit von aufgeschlämmtem Zinnoxyd unklar wird. Salze, deren concentrirte Auflösungen beim längeren Kochen in der Art auf das Zinn wirken, sind besonders die, welche Alkalien oder alkalische Erden zur Basis haben. Ausnahmen davon machen die Auflösungen von Salpeter, phosphorsaurem Natron, Borax, und weinsaurem und essigsaurem Kali. Dieses Verhaltens hat man sich zu erinnern, wenn man bei chemischen Arbeiten zinnerne Kochgefäfse gebraucht. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hält sich das Zinn lange unverändert, aber mit der Zeit wird es matter und bekommt einen Stich in's Gelbliche. Wird es bis zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen

Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuche der Zinnfolie bedient hat, gröfstentheils aus metallischem Zinn, mit einem äufserst dünnen Häutchen von Zinnoxydul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritte der Luft schmilzt, nehmen oft grofse Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, was vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äufsersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur brennt sich das graue Zinnoxyd weifs und giebt ein weifsgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weifses Zinnoxyd sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weifsglühen kommt, und lässt dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten aufwärts gebogen sind, so zertheilt es sich in viele kleinere Kugeln, die mit einem sehr weifsen Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Sie hinterlassen dabei auf ihrem Wege schwarze oder braune Spuren, was von wasserfreiem Oxydul und Sesquioxydul herrührt, welches von dem brennenden Zinn in seinem Laufe abgesetzt wurde. Das Zinn zersetzt das Wasser bei starker Glühhitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxydul verwandelt.

Das Zinn hat 3 Oxydationsstufen, das Oxydul, das Sesquioxydul und das Oxyd.

1. *Zinnoxydul.* Es bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Hitzegraden, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxydul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird auf das Filtrum genommen, und mit lauwarmen Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepresst und die Masse bei einer Wärme getrocknet, die $+ 80^{0}$ nicht übersteigen darf. Man erhält ein weifses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxyduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse da-

von angefüllt sein muss, durch welche man, zur Austreibung der Luft, Wasserstoffgas oder kohlensaures Gas leitet. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die angelegte Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxydul ist. Das wasserfreie Oxydul wird sogleich erhalten, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür im Sieden mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali fällt. Böttger bereitet es nach folgender Methode: 4 Theile krystallisirten Zinnchlorürs werden in einer Porzellanschale mit 7 Theilen krystallisirten kohlensauren Natrons zusammengerieben, wodurch der Wassergehalt des kohlensauren Natrons abgeschieden und das Gemenge zu einem flüssigen Brei wird. Dann verdunstet man ihn auf einer Sandcapelle unter fortgesetztem Umrühren, bis das zuerst abgeschiedene Hydrat sein Wasser verloren hat und die Masse schwarzblau geworden ist. Man legt sie nun auf ein Filtrum und wäscht sie mit siedendem Wasser, bis das Durchgehende kein Alkali oder Kochsalz mehr enthält, breitet sie auf Löschpapier aus und trocknet sie in einer Temperatur, die nicht + 70° übersteigt. Das trockene Zinnoxydul ist schwarz, wird es aber in einem Mörser gerieben, so nimmt es eine hellere Farbe an, aus Grau, Grün und Braun zusammengesetzt. Sein specif. Gewicht ist 6,666. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr grofser Intensität unter Ausstofsung einer kleinen Menge eines weifsen Rauches, und verwandelt sich in ein weifses Oxyd. Selbst das Hydrat des Oxyduls kann in der Lichtflamme entzündet werden, und fährt darauf fort, wie brennender Feuerschwamm, zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung, als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen von den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird ersteres zersetzt und in schwarzes Oxydulpulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali.

Nach der Angabe von Fremy, setzt eine gesättigte Auflösung von Zinnoxydulhydrat in verdünntem Kalihydrat, wenn man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, bei einer gewissen Concentration wasserfreies Zinnoxydul ab; enthält aber diese Lösung freies Alkali im Ueberschuss und wird sie in der Wärme rasch eingekocht, so tritt der vorhin angeführte Fall ein, es scheidet sich nämlich metallisches Zinn ab und in der Flüssigkeit entsteht zinnsaures Kali. Kocht man, nach demselben, Zinnoxydulhydrat mit weniger Kalilauge, als zur Auflösung des Oxyduls erforderlich ist, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Oxydul auf einmal in eine Menge von kleinen, schwarzen, glänzenden und harten Krystallen verwandelt. Fremy hält diese für eine andere isomerische Modification des Oxyduls, aber ohne dass er eine andere Verschiedenheit von dem gewöhnlichen angiebt, als den krystallisirten Zustand. Dieser allein reicht jedoch nicht hin, um die Kennzeichen eines abweichenden isomerischen Zustandes auszumachen. Inzwischen werden diese Krystalle nachher erhitzt bis oder nahe zu + 200°, so entsteht eine Art Decrepitation, wobei sie aufschwellen und zu einem dunklen olivenfarbigen Pulver zerfallen, ganz ähnlich dem, welches erhalten wird, wenn man das Oxydul im Sieden durch kaustisches Ammoniak niederschlägt. Fremy fand ferner, dass wenn man ein wenig Zinnoxydulhydrat in einer Lösung von Chlorammonium aufschlämmt und damit im Wasserbade verdunstet, bis Salz anfängt sich aus der Lösung niederzuschlagen, die niederfallenden Krystallkörner mit Zinnoxydul gemengt sind, welches eine hell zinnoberrothe Farbe hat. Wird dann das Salz daraus ausgewaschen und das rothe Oxydul zu Pulver gerieben, so erhält es die gewöhnliche Farbe des pulverisirten Zinnoxyduls. Fremy scheint nicht untersucht zu haben, ob nicht die rothe Verbindung ein basisches Zinnchlorür ist.

Das Zinnoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn	88,03 . .	1
Sauerstoff . .	11,97 . .	1

Atomgewicht: 835,894 = SnO oder $\dot{Sn}$. Das Zinnoxydul ist eine Salzbasis, die aber zu den schwächeren gehört.

Das Zinnoxydulhydrat enthält 11,87 Proc. Wasser = $\dot{H}\dot{Sn}$.

Zinnsesquioxydul *). Es ist erst neuerlich von Fuchs entdeckt worden. Nach dessen Vorschrift wird es folgendermafsen erhalten: Man löst Zinnchlorür in Wasser auf und versetzt die Lösung mit frisch ausgewaschenem, noch feuchtem Eisenoxydhydrat. Die Lösung nimmt anfangs eine gewisse Menge davon auf, ohne dass sich etwas niederschlägt, da man selten die Chlorwasserstoffsäure bei der Digestion mit Zinn gesättigt bekommt; alsdann aber fällt das Eisenoxydhydrat beim Kochen Zinnsesquioxydul aus, indem sich in der Auflösung Eisenchlorür bildet. Hierbei tauschen die beiden Metalle den elektronegativen Körper, womit sie verbunden waren, aus, das Eisen vereinigt sich mit dem Chlor des Zinnchlorürs, und das Zinn mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds. Das abgeschiedene Sesquioxydul ist gelblich, was jedoch gröfstentheils von Eisenoxyd herrührt, welches von der Flüssigkeit nicht vollkommen aufgenommen wird. Mehr frei von Eisenoxyd erhält man es, wenn Eisenchlorid mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt wird, dass sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach einer Weile wieder auflöst, und man nun diese Flüssigkeit zu einer Zinnchlorür-Lösung mischt, die man ebenfalls zuvor mit Ammoniak gesättigt hatte. Letztere Auflösung wendet man im Ueberschuss an, und mischt von der ersteren so viel zu, dass das Gefäfs ganz voll wird, worauf man es gut verkorkt und einer Digestion von + 50° bis 60° aussetzt. Die frisch gemischte Flüssigkeit ist tief dunkelbraun; in dem Mafse, als sich das Sesquioxydul niederschlägt, wird sie allmälig heller, und zuletzt ist sie nur schwach bläulichgrün gefärbt. Das gebildete Sesquioxydul ist fast weifs, hat jedoch ebenfalls einen Stich in's Gelbe, bemerkbar, wenn man es neben einen vollkommen weifsen Körper hält. Es hat eine schleimige Beschaf-

*) Da sich die Zusammensetzung dieses Oxyds zu der des Oxyduls verhält, wie die des Eisenoxyds zum Eisenoxydul, so müsste es Zinnoxyd genannt werden. Aber da wir einen höheren Oxydationsgrad des Zinns haben, für den dieser Name immer angewandt worden ist, so würde eine solche Veränderung Uebelstände herbeiführen, und da dieselbe Benennung, welche wir hier anwenden, auch für die Oxyde von Iridium und Osmium angewandt wird, welche aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, und das Zinn mit diesen Metallen weit mehr Analogie hat, als mit Eisen, Chrom und Mangan, so möchte der hier angewandte Benennungsgrund gerechtfertigt erscheinen.

fenheit und wird, fast wie ein thierischer Schleim, allmälig zusammenhängend; es verstopft die Poren des Filtrirpapiers, ist schwer auszuwaschen und bildet nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende Körner. Es ist in diesem Zustande ein Hydrat; bei abgehaltener Luft geglüht, bleiben die Körner nach dem Erkalten schwarz zurück. Sie geben ein graubraunes Pulver, ähnlich dem braunen Anflug, welchen brennende Zinnkügelchen auf Papier hinterlassen, was anzudeuten scheint, dass diese Oxydationsstufe, nebst dem Oxydul, auch bei der Verbrennung des Zinns gebildet werde. Ob das Hydrat beim Auswaschen und Trocknen sich höher zu oxydiren anfange, ist noch nicht durch Versuche ermittelt. In feuchtem Zustande wird es ziemlich leicht und vollständig von kaustischem Ammoniak aufgelöst, wodurch sich das Sesquioxydul vom Oxydul unterscheidet, welches letztere in Ammoniak unlöslich oder fast unlöslich ist. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst das Sesquioxydul nur schwer auf; leichter geschieht es mit einer concentrirten Säure, welche, um gesättigt zu werden, gelinde damit digerirt werden muss. Die Verbindung hat einen rein zusammenziehenden, nicht im mindesten metallischen Geschmack, und unterscheidet sich von einer Auflösung von Zinnoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure dadurch, dass letztere eine Auflösung von Goldchlorid nicht fällt, während die Auflösung des Sesquioxyduls Goldpurpur bildet.

Das Zinnsesquioxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn . . .	83,057	2
Sauerstoff . .	16,943	3

Atomgewicht: 1770,588 = SnO^3 oder $\dddot{S}n$. Offenbar kann man es auch als zinnsaures Zinnoxydul betrachten = $\dot{S}n + \ddot{S}n$. Für diese Ansicht spricht, dass es hervorgebracht werden kann, wenn eine Lösung von 1 Atom Zinnchlorür und 1 Atom Zinnchlorid durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen wird. Aber wenn es sich bei einer zukünftigen genaueren Untersuchung herausstellen sollte, dass es durch Säuren nicht in Oxydul und in Oxyd getheilt wird, sondern dass es eigenthümliche, wohl charakterisirte Salze bildet, so muss es als ein selbstständiger Oxydationsgrad betrachtet werden, wofür auch wohl seine Löslichkeit in kaustischem Ammoniak, von dem das Zinnoxydul nicht aufgelöst wird, ein guter Grund zu sein scheint

3. *Zinnoxyd.* Es kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden; je nach der Art seiner Bildung besitzt es nicht allein verschiedene äufsere, sondern auch verschiedene chemische Eigenschaften, und bietet eins der charakteristischsten Beispiele von isomerischen Modificationen dar. Als Mineral kommt das Zinnoxyd ziemlich rein und fast stets krystallisirt vor; die Grundform der Krystalle ist ein stumpfes Octaëder mit quadratischer Basis, ihr specif. Gewicht ist 6,92 bis 6,96. In diesem Zustande ist es bräunlichgelb und durchscheinend, oder dunkelbraun bis schwarz; es enthält kleine Mengen von Eisen- und Manganoxyd, und ist, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird, in Säuren unlöslich.

Die Darstellungsarten des Zinnoxyds sind folgende:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon es in ein weifses Oxyd verwandelt wird, welches nicht im geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weifses Pulver von 4,933 specif. Gewicht, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, auf das es gelegt wird, röthet und, wenn es destillirt wird, 11 Procent reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird, und, nach dem Glühen, auf dem nassen Wege eben so unauflöslich ist, wie das natürlich vorkommende. Sein specif. Gewicht ist 6,64.

b) Wenn Zinnfeilspäne oder ein feingeriebenes Zinnamalgam mit dem 3- bis 4fachen Gewicht rothem Quecksilberoxyd gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxyd von weifser Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens in Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühtem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*), dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weifs bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, befeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heifs ist, wird aber während des

Abkühlens braun, roth und endlich gelb. Im geglühten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich.

Das mit Hülfe von Salpetersäure bereitete Zinnoxyd besitzt Eigenschaften, die man bei dem aus dem Zinnchlorid durch ein Alkali, z. B. Ammoniak, gefällten nicht findet. Es war das erste constatirte Beispiel von Isomerie, welches beobachtet worden ist, wiewohl anfangs natürlicher Weise dieser Umstand Anlass geben musste, diese beiden Modificationen für verschieden zusammengesetzt zu halten. Bei Versuchen, die ich im Jahr 1811 hierüber anstellte, hielt ich das Zinnoxyd, welches aus der Auflösung des überdestillirten Zinnchlorids durch Alkalien gefällt wird, für das damals noch unbekannte Zinnsesquioxydul, denn gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften galten zu jener Zeit in der Chemie als Axiom. Gay-Lussac zeigte jedoch, dass dieses Oxyd mehr Sauerstoff enthalten musste, als ich darin angenommen hatte, und bei erneuerten Versuchen fand ich in beiden Zinnoxyden denselben Sauerstoffgehalt. Diese Thatsache, dass gleich zusammengesetzte Körper ungleiche Eigenschaften haben können, musste nun als eine interessante Ausnahme angesehen werden, bis später allmälig die Anzahl solcher Fälle durch die Erfahrung vermehrt wurde und sich ein allgemeineres Resultat daraus abnehmen liefs. In dem Folgenden werden wir das mit Hülfe der Salpetersäure gebildete Zinnoxyd die ᵇModification, und das andere die ᵃModification nennen.

ᵃModification.	ᵇModification.
Wird in noch feuchtem Zustande in dem Grade in *Salpetersäure* aufgelöst, dass die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack erhält. Sie setzt nach und nach Zinnoxyd in gelatinösen Klumpen ab und coagulirt sich, wenn sie zu + 50° erwärmt wird. Setzt man salpetersaures Ammoniak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrade der Luft. Behandelt man das durch Erhitzen niedergeschlagene Oxyd zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure, so wird es wieder aufgelöst.	Wird nicht von *Salpetersäure* aufgelöst, selbst nicht nach vorhergegangener Behandlung mit Ammoniak.

^{a}Modification.	^{b}Modification.
Löst sich in *Schwefelsäure* auf, auch wenn sie verdünnt ist. Die Auflösung wird durch Kochen nicht niedergeschlagen.	Wird nicht in *Schwefelsäure* aufgelöst, auch wenn sie concentrirt ist. Aber das Unaufgelöste hat Schwefelsäure aufgenommen, ist aufgeschwollen und gelblich. Wasser zieht wieder die Säure aus.
Wird in *Chlorwasserstoffsäure* leicht aufgelöst und schlägt sich von einem Ueberschuss an Säure nicht nieder. Die Auflösung bleibt beim Kochen klar. Eben so verhält es sich, wenn das Oxyd erst in Salpetersäure aufgelöst gewesen, durch Wärme daraus abgeschieden und darauf in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst war. Das rauchende Zinnchlorid lässt sich in allen Proportionen mit Chlorwasserstoffsäure mischen, ohne niedergeschlagen zu werden, und wenn ein geringer Ueberschuss von Säure zu seiner Mischung mit Wasser gesetzt wird, bleibt es beim Kochen klar und unverändert.	Wird beinahe gar nicht von *Chlorwasserstoffsäure* aufgelöst, aber verbindet sich damit zu einem in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure unauflöslichen Salze. Wenn die Säure abgegossen, und das Unaufgelöste mit ein wenig Wasser gewaschen wird, so löst es sich nachher in zugegossenem reinen Wasser auf; aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so gerinnt sie wie Eiweifs.

Das Zinnoxyd in diesen verschiedenen Zuständen lässt sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften, wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs in Folge der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Gleichwohl lassen sich beide Modificationen eine in die andere verwandeln. Das ^{b}Oxyd z. B. wird in ^{a}Oxyd verwandelt, wenn es

noch feucht mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und, nach Abgiefsung der Flüssigkeit, bei gelinder Hitze zur Trockne destillirt wird. Was übergeht, ist in der [a]Modification; das Zurückbleibende ist zwar noch [b]Oxyd; wird es aber mit einer neuen Menge concentrirter Säure übergossen und wiederum destillirt, so erhält man noch mehr von [a]. Wird dagegen die Chlorverbindung von [a] mit Salpetersäure vermischt und gekocht, so geht der gröfste Theil davon in [b]Oxyd über.

Das Zinnoxyd bildet mit Säuren eigenthümliche Salze, die von den beiden isomerischen Modificationen sehr verschieden sind. Das [a]Zinnoxyd hat viel basischere Eigenschaften als das [b]Zinnoxyd. Die Salze des ersteren sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich, ohne dass sie dadurch zersetzt werden; die des letzteren dagegen sind schwer löslich und werden durch Wasser zersetzt, in ein ungelöstes basisches Salz und in freie Säure, die nebst sehr wenig von der Base aufgelöst wird.

Sie haben ein bestimmtes Vereinigungsstreben zu Salzbasen und bilden damit Salze. In dieser Beziehung bekommt das Oxyd des Zinns den Namen *Zinnsäure* und die Verbindungen derselben zinnsaure Salze. Wir haben dann eine [a]*Zinnsäure* und eine [b]*Zinnsäure*. Die letztere bildet vorzugsweise Salze mit einem grofsen Ueberschuss an Säure, und sie wird in grofser Menge von kaustischem Alkali aufgelöst. Der Einfluss von alkalischen Basen besteht immer in der Verwandlung der [b]Säure in die [a]Säure, wozu aber entweder Glühen mit einem Ueberschuss von Alkalihydrat oder Kochen mit einer sehr concentrirten Lösung im Ueberschuss erforderlich ist. Im letzteren Falle wirkt jedoch das Alkali in aufgelöster Form nur dann, wenn die [b]Zinnsäure wasserhaltig ist, und nicht, wenn sie vorher geglüht worden war. Vielleicht befindet sich die geglühete Säure noch in einem dritten Zustande; denn wenn man neutrales [a]zinnsaures Kali in Krystallen in einem Silbertiegel bis zum Glühen erhitzt und dann mit Wasser behandelt, so löst Wasser das Kali mit einer geringen Quantität [a]Zinnsäure auf, und gröfstentheils bleibt sie in derselben Form ungelöst zurück, wie wenn die Säure für sich allein geglüht worden wäre. Wäre die [a]Säure durch das Glühen in [b]Säure übergegangen, so würde man [b]saures Kali erhalten müssen, aber dies geschieht nicht.

Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn	78,62 . . .	1
Sauerstoff . . .	21,38 . . .	2

Atomgewicht: 935,294 = SnO^2 oder $\ddot{S}n$. Die Sättigungscapacität als Säure ist = 10,69 oder die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts in ihren neutralen Verbindungen. Aber die [b]Zinnsäure giebt Verbindungen, welche auf jedes Atom Basis 1 bis 8 At. Säure enthalten können.

Das Hydrat des [a]Zinnoxyds enthält 19,39 Procent Wasser = $\dot{H}^2\ddot{S}n$, aber das des [b]Zinnoxyds nur 11 Procent = $\dot{H}\ddot{S}n$.

Das Zinnoxyd hat mancherlei technische Anwendung; es wird gebraucht zum Poliren von harten Gegenständen, namentlich Glas und harten Steinen, und ferner zur Darstellung von weifsem Email verschiedener Art, namentlich für die Glasur auf Fayence. Für diese Zwecke wird es durch Calciniren des Zinns bereitet, und nachher gemahlen und geschlämmt. Als eine rothe Farbe auf Fayence oder Porzellan wird ein Gemenge von zweifach-zinnsaurer Kalkerde, $\dot{C}a\ddot{S}n^2$, mit $^2/_3$ Procent ihres Gewichts chromsauren Chromoxyds und 4 Procent kieselsaurer Thonerde angewandt.

Schwefelzinn. Das Zinn verbindet sich in 3 Verhältnissen mit Schwefel. 1. *Zinnsulfuret.* Es bildet sich leicht durch Zusammenschmelzen beider Körper, wiewohl dazu eine Temperatur erfordert wird, die den gröfsten Theil des Schwefels verjagt, weshalb eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Umwege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Verbindung wird die Masse glühend. Das Zinnsulfuret wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen Verhältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, muss man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, nochmals mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate bis zum glühenden Fluss erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Zinnsulfuret ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschla-

gen werden; so gebildet ist es ein schwarzes Pulver. Es ist eine Schwefelbase. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn	78,52 . .	1
Schwefel . . .	21,48 . .	1

Atomgewicht: 936,459 = SnS oder Śn.

2. *Zinnsesquisulfuret.* Es wird erhalten, wenn das vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis dass bei dunkler Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch-glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Sulfuret gewinnt bei dieser Operation $10\frac{1}{2}$ Procent an Gewicht. Bei Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei $\frac{1}{4}$ des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen $\frac{3}{4}$ im Maximum geschwefelt zurückbleiben. Im strengen Feuer wird es zu Sulfuret reducirt, und giebt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels ab.

Das Zinnsesquisulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn	70,00 . .	2
Schwefel . . .	30,00 . .	3

Atomgewicht: 2074,083 = SnS^3 oder $\dddot{S}n$. Es ist nicht bekannt, ob es sich wie eine Schwefelbasis oder wie ein Sulfid verhält.

3. *Zinnbisulfuret* oder *Zinnsulfid.* Es kann auf nassem und auf trockenem Wege gebildet werden. Auf dem nassen Wege wird es erhalten, wenn das Sesquisulfuret, wie so eben erwähnt wurde, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder wenn Zinnoxydhydrat in Kalium-Sulfhydrat oder Schwefelammonium aufgelöst und daraus mit Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, oder wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmutziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet es harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ih_

ren Ueberschuss von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, in Sesquisulfuret.

Das auf dem trockenen Wege bereitete Zinnsulfid wird Musivgold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum* genannt. Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, die sich viel damit beschäftigt haben. Unter den vielen Vorschriften zu seiner Bereitung ist die gewöhnlichere folgende: 12 Theile reines Zinn werden mit 6 Theilen Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Thln. Schwefelblumen und 6 Thln. Salmiak zusammengerieben, worauf die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weifse, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und Zinnchlorür sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Dabei werden gewöhnlich die Masse und die unteren Wände des Gefäfses mit goldglänzenden Krystallschuppen bedeckt, die schöner sind, als das Uebrige, und welche ganz aussehen, als wären sie durch Sublimation gebildet. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks verhindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinnsulfid sogleich zu Sulfuret reduciren würde, was jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus dem Zinnsulfuret, wenn es mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxyd, wenn man es mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schwefligsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur Sesquisulfuret.

Das Musivgold ist, wenn seine Darstellung völlig gelang, goldgelb und bildet halb durchsichtige, glänzende Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen, und sich mit Leichtigkeit über die Haut ausstreichen lassen. Von anderen Säuren als Königswasser wird es nicht aufgelöst. Es hat nur in ge-

ringem Grade die Eigenschaft einer Schwefelbase, dagegen aber ist es ein starkes Sulfid. Von Kalihydrat wird es aufgelöst, und die Auflösung enthält ein Gemenge von zinnsaurem Kali mit Kalium-Sulfostannat (Zinnsulfid-Schwefelkalium). Beim Kochen mit kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus, und es bilden sich dieselben Salze. Von den starken Schwefelbasen wird es ruhig aufgelöst; die Sulfhydrate dagegen werden davon zersetzt, indem sich der Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Auflösungen sind nur wenig gefärbt, sie sind nur schwach gelblich. Digerirt man sie mit einem Ueberschuss von fein gepulvertem, auf nassem Wege bereitetem Zinnsulfid, so nimmt das Kalium Schwefel daraus auf, und es scheidet sich Zinn ab, indem sich leberbraunes Zinnsesquisulfuret bildet. Wird dieses darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird es schwarz, es löst sich Zinnsulfid auf, und es bleibt Zinnsulfuret zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöheten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Sulfuret in Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie dicke Lage von Sesquisulfuret, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Der geringe Durchmesser der mittelsten Lage zeigt an, dass diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold vertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, so erhält man zugleich ein wenig Zinnober.

Das Zinnsulfid besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zinn	64,63 . .	1
Schwefel . .	35,37 . .	2

Atomgewicht: 2074,083 = SnS^2 oder $\overset{\prime\prime}{Sn}$.

Man gebraucht das Musivgold zum Bronziren von Gypsfiguren, zum Vergolden von Papier, Holz etc.; zuweilen werden auch die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen damit belegt.

Phosphorzinn. Mit Phosphor lässt sich das Zinn, auf die gewöhnliche Weise, leicht vereinigen. Die Verbindung ist silberweifs, weich und hämmerbar. Nach dem Schmelzen krystallisirt sie beim Erkalten; sie hat ein blättriges Gefüge. Feilspäne davon, auf glühende Kohlen geworfen, entzünden sich,

indem der Phosphor mit Flamme verbrennt. Dieses Phosphorzinn enthält, nach Pelletier, 15 Proc. Phosphor. Eine andere Verbindung erhält man, nach H. Rose, auf nassem Wege, wenn wasserfreies Zinnchlorid mit Phosphorwasserstoffgas gesättigt, und diese Verbindung alsdann mit Wasser übergossen wird. Dabei lösen sich Chlorwasserstoffsäure und Zinnchlorür auf, und es scheidet sich Phosphorzinn als ein gelbes Pulver ab, welches sich nur schwer von der Flüssigkeit abfiltriren lässt. Das Zinn hält den Phosphor mit nur so schwacher Verwandtschaft gebunden, dass, wenn die Verbindung gelinde in Wasserstoffgas erhitzt wird, der Phosphor abdestillirt und geschmolzenes Zinn zurückbleibt. Dieses Phosphorzinn besteht aus 55,5 Procent Zinn und 44,5 Proc. Phosphor, entsprechend 2 Atomen Zinn und 3 Aequival. Phosphor, SnP^3.

Ob sich das Zinn mit *Kohlenstoff* und mit *Wasserstoff* verbinden könne, ist noch unbekannt. Der Metallgehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden wurde, das bei der Auflösung von Zinn in Chlorwasserstoffsäure entbunden wird, bestand immer in Arsenik.

Zinnlegirungen. Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum*

Das Zinn verbindet sich leicht mit *Kalium* und *Natrium*. Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als $1/_5$ Kalium enthält. Durch Glühen von granulirtem Zinn mit saurem weinsauren Kali oder Natron nimmt das Zinn eine kleine Menge dieser Metalle auf.

Selen und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet damit eine angeschwollene Masse von grauer Farbe und starkem metallischen Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefäfse gelegen hatten, oder welche mit dem Polirstahl gerieben worden sind. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selen, und Zinnoxyd bleibt zurück. Man erhält Zinnbiseleniet, wenn Zinnchlorid mit Selenwasserstoff gefällt wird.

Mit *Tellur* schmilzt das Zinn leicht zusammen; die Verbindung ist nicht näher untersucht.

Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weifser, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemisch von

15 Thln. Zinn und 1 Thl. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Die Verbindung des Zinns mit *Molybdän* ist ein unschmelzbares Pulver. Mit *Wolfram* giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung.

Zinn mit *Antimon* giebt ein weifses, hartes und klingendes Gemisch. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefäfsen verarbeitet wird) enthält $^1/_{12}$ seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Thln. Zinn, 8 Thln. Antimon, 1 Thl. Wismuth und 4 Thln. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Thl. Antimon mit 3 Thln. Zinn kann geschmiedet werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach der Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, indem man das Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt; da aber 1 Theil Antimon 3 Thle. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so darf die Legirung höchstens $^1/_{20}$ Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, dass sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und lässt das Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. Gay-Lussac hat eine andere Scheidungsmethode angegeben; er löst die abgewogene Legirung in Chlorwasserstoffsäure, die mit ein wenig Salpetersäure versetzt ist, und schlägt aus dieser Auflösung das Antimon mit metallischem Zinn nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Verbindungen des Zinns mit den edlen Metallen sind schon beschrieben worden. 1 Thl. *Iridium* giebt mit 4 Thln. Zinn eine geschmeidige Legirung, die aber viel härter als Zinn ist. Die Vereinigung geht erst bei starker Weifsglühhitze vor sich.

Mit *Quecksilber* bildet das Zinn ein Amalgam. 3 Theile Quecksilber und 1 Thl. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung der Spiegel. Dies geschieht folgendermafsen: Man reinigt die Oberfläche des Glases auf's genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgam und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Alsdann wird Zinnfolie oder Stanniol auf einer ebenen Tafel von Stein ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um die angelaufene Oberfläche des Zinnamalgams wegzuschieben, wobei man auf's sorgfältigste verhütet, dass keine Blasen entstehen. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste Quecksilber ausgepresst ist, in schiefer Richtung gestellt, um das überschüssige Quecksilber abfliefsen zu lassen. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgam vollkommen hart wird. — Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetzten Amalgam belegt, welches aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei und 2 Thln. Wismuth mit 10 Thln. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefäfse umherlaufen lässt, einen Schwanz zu bilden, welcher am Glase haftet und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und auf allen Theilen des gereinigten, trockenen Glases umhergeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Nach einiger Zeit wird die Belegung hart.

Die Legirung von Zinn mit *Wismuth* ist leichtflüssiger als jedes der Metalle für sich. Nach Rudberg's Beobachtung schmilzt die leichtschmelzbarste Verbindung beider bei + 143°. Sie besteht aus 45,33 Zinn und 54,67 Wismuth, was der Formel $BiSn^3$ entspricht. Mischt man die Metalle in anderen Verhältnissen, so erstarrt zwar das Gemisch zuletzt stets bei derselben Temperatur, nämlich bei + 143°, aber in der Art, dass sich in der geschmolzenen Masse zuerst eine andere Verbindung in fester Form absetzt, so, dass zuletzt das Verhältniss $BiSn^3$ wieder hergestellt wird. Dass sich dies so verhalte, findet man beim Einsenken eines Thermometers; so lange die Abkühlung ohne Erstarrung dauert, sinkt es regelmäfsig, aber so bald ein Theil der Verbindung sich in fester Form abzuscheiden anfängt, bleibt es so lange auf demselben Punkte stillstehend, als die Abscheidung dauert, worauf es wie-

der eben so regelmäfsig wie vorher zu sinken fortfährt. Diese beiden Punkte kann man durch die Benennungen Ausscheidungspunkt und Erstarrungspunkt unterscheiden, die letztere für denjenigen, wobei die ganze Masse fest wird. Die Verbindung $BiSn^3$ hat keinen Ausscheidungspunkt, sondern blofs einen Erstarrungspunkt. Werden dagegen die Metalle in dem Verhältniss mit einander gemischt, dass die Menge des Wismuths 0,31 ausmacht, so bekommt das Gemisch einen Ausscheidungspunkt bei + 192°; beträgt sie 0,475, so fällt dieser Punkt bei + 153°; beträgt sie 0,644, so fällt er bei + 152°; von 0,73 bei + 177°, und zuletzt von 0,783 wieder bei + 192°. — Die Legirung beider Metalle ist hart und spröde. Chlorwasserstoffsäure löst daraus das Zinn auf und lässt das Wismuth in Form eines Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet, etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des dabei befindlichen Wismuths $1/_{40}$ des Gewichts der Metallmischung übersteigt, in welchem Falle das Wismuth durch Zinn niedergeschlagen und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn bilden die Metallgemische, welche man Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall nennt. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Thln. Kupfer und 1 Thl. Zinn zu Kanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlorenen Kopf nach dem Giefsen der Kanonen abbricht, so zeigt die Bruchfläche ein mechanisches Gemenge von Zinn mit Kupfer, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so fliefst das Zinn aus und lässt eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im gewöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemisch Metall. Mit mehr Zinn, wie 20 bis 25 Proc., wird die Masse elastisch, klingend und spröde, sie wird zu Glocken angewandt. Langsam erkaltet, wird sie hart. Glühend in Wasser gelöscht, wird sie weich und kann gedrehet und in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze ge-

schmiedet werden. Ein noch gröfserer Zusatz von Zinn giebt eine weifse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Thln. Kupfer mit 1 Thl. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Thln. Kupfer, 1 Thl. Zinn und $\frac{1}{16}$ Arsenik besteht. Little schreibt 32 Thle. Kupfer, 4 Thle. Messing (Stecknadeldraht), $16\frac{1}{2}$ Thle. Zinn und $1\frac{1}{4}$ Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wie das Verzinnen der Stecknadeln beweist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Theil zweifach-weinsaurem Kali, 2 Thln. Alaun und 2 Thln. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wasser auf, und legt die Stecknadeln hinein. Man mag nun die Nadeln noch so lange darin liegen lassen, so werden sie nicht verzinnt; aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, dass dieses eine hydroelektrische Erscheinung ist, welche durch die Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt die Verzinnung ebenfalls, aber sie wird matt wie weifsgekochtes Silber. Man kann folgendermafsen auf nassem Wege kleine Gegenstände von Eisen, Kupfer oder Messing verzinnen: Man vermischt Alaun, Weinstein und Kochsalz in dem eben angeführten Verhältnisse und setzt dann etwas schwefelsaures Zinnoxydul oder etwas Zinnchlorür zu. Dann bringt man einen Streifen Zink in Berührung mit dem zu verzinnenden Gegenstande und legt beide in die Flüssigkeit. Nach einigen Augenblicken ist er verzinnt, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit erwärmt war. Ist die Oberfläche matt, so erhält sie Glanz, wenn sie, nach Behandlung mit Wasser, welches ein wenig freies Alkali oder auch Kalkwasser enthält, und darauf Abspülung mit reinem Wasser, mit Leinen gerieben wird. Dieser Ueberzug schützt vor dem oxydirenden Einflusse der Luft.

Die Anwendbarkeit des Zinns zu mancherlei Hausgeräthen ist allgemein bekannt. (Siehe hierüber die Legirungen des

Bleies mit Zinn.) Seine geringe Auflöslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schalen und Tellern anwendbar, und in den Apotheken bedient man sich dieses Metalls zu Kochgefäfsen und zu Kühlgeräthschaften bei Destillationen. In metallischer Form, als Feilspähne, bedient man sich desselben in der Arzneikunde als wurmvertreibenden Mittels, und seine Verbindungen mit Chlor sind in der Färberei sehr wichtig.

12. Blei. (*Plumbum.*)

Gleich dem Zinn und Kupfer ist das Blei eins der längst bekannten Metalle; schon in den Büchern Mosis wird seiner erwähnt. In der Natur kommt es höchst selten gediegen, am meisten aber mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Oxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Grofsen meistens bei der Ausscheidung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. An einigen Stellen in England wird Blei aus nicht silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hierzu ist ganz einfach. In einen Flammofen mit niedrigem Gewölbe legt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und erhitzt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff nicht hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welches in der halbgeschmolzenen Masse untersinkt. Man giebt eine mäfsige Hitze, bis der gröfste Theil des Schwefels verbrannt ist, worauf man die Hitze wieder vermehrt, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei heruntersinken kann. Nun wirft man einige Schaufeln kaustischen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Schlackenmasse, wovon sie gesteht, so, dass sie weggeschafft, und das entblöfste Blei abgelassen werden kann. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in dem Ofen ausgebreitet und noch einmal umgeschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelsäure verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so, dass man noch eine Quantität Blei erhalten kann; aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter. Das Bleioxyd, welches beim Abtreiben des Silbers erhalten wird, S. 498, wird zu Blei reducirt, wenn es nicht als

Oxyd verkauft werden kann. Man legt es schichtweise mit Kohlengestiebe in einen Flammenofen mit geneigtem Heerd, von dem das Blei durch eine in der Mitte angebrachte Rinne abfliefst und sich in dem Mafse ansammelt, als es reducirt wird.

Das im Handel vorkommende Blei enthält gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen, und nicht selten auch Spuren von Silber. Um vollkommen reines Blei zu erhalten, muss man das Bleioxyd zuerst von dem Kupfergehalt befreien, der ihm sehr hartnäckig anhängt. Nach Bischof geschieht dies ziemlich leicht dadurch, dass man es in verschlossenen Gefäfsen mit kohlensaurem Ammoniak macerirt, welches sich durch Auflösung des Kupfers blau färbt. Das Ammoniaksalz kann wieder gewonnen werden, wenn die abgegossene Flüssigkeit nachher vom aufgelösten Kupferoxyd abdestillirt wird. Das Bleioxyd wird ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und durch Eintropfen einer Lösung von Chlorblei auf einen Silbergehalt geprüft. Entsteht ein Niederschlag, so wird so lange von einer in der Wärme gesättigten Lösung von Chlorblei zugetropft, als noch Chlorsilber niederfällt; alsdann wird die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren verdunstet. Durch wiederholte Krystallisation wird das erhaltene salpetersaure Bleioxyd vollkommen von fremden Metallsalzen befreit; es wird gepulvert, in einem Tiegel zur Austreibung der Salpetersäure erhitzt, und alsdann mit etwas schwarzem Fluss geschmolzen, wodurch das Blei reducirt wird.

Das reine Blei hat eine bläulichgraue Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es so weich, dass es sich, auch in dicken Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit biegen lässt. Es ist etwas abfärbend, und giebt auf Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich. Seine specifische Wärme ist nach Regnault $= 0{,}0314$, nach Dulong und Petit $= 0{,}0293$. Sein specif. Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Bleies dagegen ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei lässt sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Draht von $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke zerreifst schon, wenn man ein Gewicht von $29\frac{1}{2}$ Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei erstarrt, nach Creighton's Versuchen, bei $+ 322\frac{1}{4}^{0}$, und seine Temperatur steigt nicht im Geringsten im Augenblicke des Erstarrens, so wie es mit Zinn und Wismuth ge-

schieht. Nach Rudberg ist sein Schmelzpunkt bei + 325°, nach Kupffer bei + 334°. Beim Weifsglühen geräth es in's Kochen und fängt an, sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es in 4seitigen Pyramiden, die hervorstehende Theile von regulären Octaëdern sind. Das beste Lösungsmittel für das Blei ist die Salpetersäure; vermischt man dieselbe aber mit Schwefelsäure, so löst es sich so gut wie nicht auf. Auch Chlorwasserstoffsäure vermindert das Lösungsvermögen der Salpetersäure. Es hat dies darin seinen Grund, dass sich in beiden Fällen sehr wenig lösliche Verbindungen bilden.

Das Atom des Bleies wiegt 1294,498 und wird mit Pb bezeichnet.

Bleioxyde. Das Blei hat drei sicher bekannte Oxyde, ein Suboxyd, ein basisches Oxyd und ein Superoxyd, welches die Rolle einer schwachen Säure spielen kann. Wahrscheinlich hat es, wie wir weiter unten sehen werden, auch eine Oxydationsstufe zwischen dem basischen Oxyd und dem Superoxyd. Sein Vereinigungsstreben zum Sauerstoff ist nicht so grofs, dass es bei der Auflösung in Säuren das Wasser zersetzen kann; kocht man es aber mit Salzsäure, so wird ein kleiner Theil von dieser zersetzt und Chlorblei gebildet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt worden ist; da dieses Salz um so schwerer löslich ist, je stärker die Säure ist, so löst eine stärkere Säure weniger auf als eine schwächere, aber auch diese löst nur sehr wenig davon auf.

Das Blei verliert in der Luft ziemlich rasch seinen metallischen Glanz und nimmt dann die dunkelgraue Farbe an, welche im Allgemeinen bleigrau genannt zu werden pflegt, und welche von einer äufserst dünnen Oxydschicht herrührt. In einer völlig trockenen Luft erhält es sich sehr lange Zeit mit völligem Metallglanz, aber in feuchter Luft bekommt es bald den dunkelgrauen Ueberzug. In lufthaltigem, aber kohlensäurefreiem Wasser, welches im Uebrigen vollkommen rein ist, wird metallisch glänzendes Blei nach v. Bonsdorff sogleich oxydirt, indem es eine Wolke von Bleioxydhydrat um sich herum bildet, von dem sich auch eine kleine Quantität in dem Wasser auflöst. Hat sich dagegen das Blei schon mit einer Suboxydschicht überzogen, so wirkt das Wasser nicht darauf, auch nicht nach längerer Zeit.

In einem lufthaltigen Wasser, welches zugleich Kohlensäure enthält, bildet sich eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, welche, wenn man Blei mit suboxydirter Oberfläche einsetzt, auf der man einen kleinen Fleck rein gemacht hat, von diesem Punkt aus in Gestalt einer seideglänzenden Vegetation aufwächst, und fällt etwas davon auf die Suboxydschicht, so fängt von dieser Stelle eine ähnliche Vegetation an aufzuschiefsen. Nach längerer Zeit findet man hier und da Flecke von rothem Oxyd (Mennige). Gegenwart von kohlensaurem Alkali in dem Wasser verhindert nicht die Bildung dieser Vegetation. Wird Blei in einem Strome von Wassergas im glühenden Fluss erhalten, so oxydirt es sich ebenfalls.

1. *Bleisuboxyd.* Es wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz verschwindet nach und nach, und es überzieht sich, wie schon gesagt, mit einem graublauen Häutchen, welches immer dunkler wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die jedoch zum Schmelzen nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In gröfserer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn oxalsaures Bleioxyd der trockenen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die Existenz dieses Suboxyds ist häufig bestritten worden; aber die Versuche von Boussingault und besonders die von Pelouze haben sie aufser allen Zweifel gesetzt. Nach Pelouze wird es sicher erhalten, wenn man oxalsaures Bleioxyd in einer kleinen Retorte in einem geeigneten Bade einer Temperatur von + 300° aussetzt und darin so lange erhält, als sich noch Gas entwickelt.

Das Suboxyd ist ein sammetschwarzes, vollkommen homogenes Pulver. Quecksilber zieht daraus, wenn man es damit in einem Mörser reibt, kein Blei aus, und eine Lösung von Zucker löst daraus, wenn man sie damit digerirt, kein Bleioxyd auf, wodurch der Einwurf widerlegt wird, dass es ein mechanisches, aber inniges Gemenge von metallischem Bleipulver mit

Bleioxyd wäre. Verdünnte und concentrirte Säuren zersetzen es augenblicklich, indem sie Bleioxyd daraus auflösen und metallisches Blei in leichten grauen Flocken abscheiden, die sich zusammendrücken lassen und dann metallisch glänzend werden. Kaustisches Kali und Natron zersetzen es auf dieselbe Weise. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse bis zum Glühen verwandelt es sich in ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, und dann ist es nach dem Erkalten grünlich, von der gelben Farbe des Oxyds gemengt mit der dunklen Farbe des Bleies. Wird es in der Luft an einem Punkt erhitzt, so entzündet es sich und fährt fort zu glimmen, wie Zunder, bis es sich durch und durch in Bleioxyd verwandelt hat. Wird es mit sehr wenig Wasser befeuchtet, so fängt es an, aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren, wodurch es sich fühlbar erhitzt und zuletzt ganz in Bleioxydhydrat verwandelt.

Das Bleisuboxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Blei	96,281 . .	2
Sauerstoff . . .	3,719 . .	1

Atomgewicht 2689,997 = PbO oder $\dot{P}b$. Es ist, soviel bekannt, keine Salzbasis. Von 2 Atomen oxalsaurem Bleioxyd werden 1 Atom Bleisuboxyd, 3 Atome Kohlensäure und 1 Atom Kohlenoxydgas gebildet, welche beide letzteren gasförmig weggehen.

2. *Bleioxyd.* Man erhält es, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockenheit abgedampft und das Salz im Platintiegel geglüht wird. Um aber ein ganz reines Bleioxyd zu bekommen, sind besondere Vorsichtsmafsregeln erforderlich, indem das neutrale salpetersaure Bleioxyd immer das Platin etwas angreift, wodurch eine Einmengung von Platinoxyd-Bleioxyd veranlasst wird, die zwar so gering ist, dass sie in den meisten Fällen ganz vernachlässigt werden kann, die aber doch immer zu entdecken ist. In einem Porzellantiegel dagegen würde das Bleioxyd während des Glühens viel von den Bestandtheilen des Tiegels auflösen. Um ein völlig reines Bleioxyd aus dem platinhaltigen zu erhalten, reibt man es zu einem feinen Pulver, kocht dasselbe dann mit Wasser und seiner gleichen Gewichtsmenge salpetersauren Bleioxyds, bis es sich damit zu einem basischen Salze vereinigt hat. Die-

ses Salz wird in einer grofsen Menge siedenden Wassers aufgelöst, worin es schwer löslich ist, und die Lösung siedend abfiltrirt, worauf sie das basische Salz beim Erkalten in feinen Krystallkörnern absetzt. Das Ungelöste wird mehrere Male nach einander mit der erkalteten Lösung gekocht, bis alles in krystallisirtes basisches Salz umgewandelt worden ist. Man nimmt nun einen kleinen Theil von dem Salze, macht daraus einen dünnen Brei, bestreicht mit diesem die Innenseite eines Platintiegels und lässt ihn damit trocken werden. Besser ist es inzwischen, die zuletzt übrig gebliebene Mutterlauge mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zu vermischen, wodurch eine neue Portion von dem basischen Salze flockig niedergeschlagen wird, welches dann nach dem Waschen zur inneren Bekleidung des Tiegels angewendet wird, indem es besser als das körnige Salz haftet. Das letztere wird vor dem Trocknen stark ausgepresst, so dass es nach dem Trocknen einen Kuchen bildet, den man in Stücke zerbricht und diese in den ausgestrichenen und getrockneten Tiegel legt. Darauf wird dieser mit seinem Deckel versehen, über einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte erhitzt, und dieses fortgesetzt, bis die Salpetersäure vollkommen zerstört ist, aber mit der Vorsicht, dass die Masse nicht so heifs wird, um schmelzen zu können. Das Bleioxyd bleibt dann nach dem Erkalten in Gestalt einer canariengelben Masse zurück. Die Stücke werden nun vorsichtig herausgenommen und von dem, was von dem Ueberzuge der Innenseite des Tiegels anhängen kann, befreit, weil dieser Ueberzug immer ein wenig platinhaltig wird. Das basische Salz wird darum angewandt, weil es nicht, wie das neutrale Salz, schmilzt.

Das Bleioxyd ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, und ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, im Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd, liefern pulveriges Oxyd von einer sehr schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch dies wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Houtou-Labillardière fand, dass Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einflusse der Luft überlassen, aus dieser Auflösung in weifsen, halbdurchsichtigen, regelmäfsigen Dodecaëdern krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser

enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, dass diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Nach Payen werden diese octaëdrischen Krystalle wasserklar und farblos erhalten, wenn man zu einer verdünnten Auflösung von acetylsaurem Bleioxyd in einer Flasche kaustisches Ammoniak im grofsen Ueberschuss setzt, die Flasche verschliefst und einige Tage lang sich selbst überlässt, am besten an einem Orte, wo sie von der Sonne bestrahlt werden kann. Man erhält sie nach Mitscherlich auch farblos, wenn man eine verdünnte Lösung von Kalihydrat in der Wärme mit so viel Bleioxyd sättigt, als sie auflösen kann, und sie dann in Ruhe lässt, so wie auch aus einer concentrirten Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat, wenn sie aus der Luft allmälig Kohlensäure anziehen kann. Becquerel brachte diese Krystalle auf pyrochemischem Wege hervor, indem er, auf die Art, wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat auflöste und die geschmolzene Masse langsam erkalten liefs. Beim Ausziehen des Kali's mit Wasser blieben kleine Würfel und quadratische Tafeln von Bleioxyd zurück. Mitscherlich, der mit gröfserer krystallographischer Genauigkeit die Krystallform des Oxyds studirte, fand, dass sie nicht dem regulären System angehört, wie sehr ihm diese Formen auch ähnlich sind. Die Krystallform des Bleioxyds stammt von einem Octaëder mit rhombischer Basis her, und die Form ist gleich, ob es aus einer Flüssigkeit, oder ob es aus einer geschmolzenen Masse angeschossen ist. Das Bleioxyd, so wie es beim Abtreiben von silberhaltigem Blei gebildet wird, indem das geschmolzene Oxyd langsam erkaltet, verwandelt sich gewöhnlich in röthliche Schuppen, und kommt in dieser Form in den Handel. Es wird dann rothe Glätte (Lithargyrum) genannt. Das rascher erstarrte bildet gelbe, aber sichtbar krystallinische Massen, gelbe Glätte, die ein ähnliches röthliches Pulver geben, wie die gelbe Glätte. Dieselben Farbenverschiedenheiten entstehen auch auf nassem Wege. Mitscherlich fand, dass wenn man Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in siedender Kalilauge auflöst, sich beim Erkalten ein Theil des aufgelösten in gelben Schuppen wieder absetzt. War die Lösung nicht völlig gesättigt, so setzen sich daraus erst nach dem Erkalten gelbe und zuletzt rothe Schuppen ab. Mitscherlich fand, das rothe Oxyd in noch gröfserer Menge erhalten wer-

den kann, wenn man eine concentrirte Lösung von einem Bleisalz in einen siedenden Brei von Kalkhydrat und Wasser giefst, dann das Kochen fortsetzt, bis sich das gefällte Bleioxyd in ein schweres, rothes Pulver verwandelt hat, gemengt mit überschüssigem Kalkhydrat, welches sich nach dem Erkalten leicht davon abschlämmen lässt. Calvert giebt an, dass wenn man eine Lösung von kaustischem Natron von einer gewissen Concentration (von 40 bis 45 Aräomet. Graden) im Kochen mit Bleioxyd sättigt, und sie dann langsam erkalten lässt, das in fast cubischen Krystallen angeschossene Oxyd eine rosenrothe Farbe hat. Derselbe fand auch, dass Bleioxyd, wenn man es pulverförmig auf schmelzendes Natronhydrat wirft, augenblicklich roth wird, fast wie Mennige, und diese Farbe nach dem Erkalten behält. Diese rötheren Oxyde enthalten nicht mehr Sauerstoff, als das gelbe Oxyd, und sie geben beim Zerreiben zu Pulver dieselbe Farbe, wie Glätte. Werden die rosenrothen Krystalle bis zum Glühen erhitzt, so werden sie beim Erkalten gelb, ohne dass sie ihre Krystallform verändert haben. Man hat wenig Grund, diese Zufälligkeiten in der Farbe von besonderen isomerischen Modificationen herzuleiten, so lange keine anderen Umstände als die Farbe darauf hindeuten. Im Uebrigen erleidet die Farbe des Bleioxyds die Veränderung durch Erhitzen, dass es tief dunkelroth wird, worauf es aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. — Das Bleioxyd schmilzt in der Glühhitze und bildet nach dem Erstarren eine durchscheinende, gelblichrothe, krystallinische Masse, die sich leicht in etwas biegsamen Blättern spalten lässt. Bei höherer Temperatur reducirt es sich theilweise und am Boden des Schmelzgefäfses findet man metallisches Blei angesammelt. Dies geschieht besonders leicht beim Schmelzen in Tiegeln von Silber und Platin. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, und bekommt in dem Grade, als es älter wird, um so mehr die Eigenschaft, von Säuren unter Aufbrausen aufgelöst zu werden.

Nach Guyton-Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Die Lösung in Wasser stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her; sie enthält nach Yarke $^1/_{12000}$, nach v. Bonsdorff aber $^1/_{7000}$ Bleioxyd aufgelöst. Mit Schwefel-

wasserstoffgas wird sie braun, und sie trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salze enthält, löst kein Blei auf.

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd durch kaustisches Kali niederschlägt, und den Niederschlag, der ein basisches Salz ist, mit einem kleinen Ueberschuss des Alkali's digeriren lässt, so entzieht ihm dieses alle Säure, indem es etwas Oxyd auflöst, und was zurückbleibt, ist weifses *Bleioxydhydrat.* Während und nach dem Auswaschen muss es vor der Kohlensäure der Luft wohl geschützt werden, indem es dieselbe mit Leichtigkeit daraus aufnimmt. Es verträgt + 100°, ohne seine Farbe zu verändern und ohne sein Wasser zu verlieren; aber wenig darüber geht das Wasser weg, während das Oxyd roth und nach dem Erkalten gelb wird.

Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Seine Verbindungen mit Kali und Natron sind krystallisirbar. 11 Thle. Kali und 13 Thle. Natron lösen 1 Thl. Bleioxyd auf. Die Auflösung ist gelblich und giebt durch Abdampfung Krystallschuppen. Eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd ist farblos. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung bedient, um die Haare zu schwärzen. Die Kalkerde entwickelt Schwefel aus der Masse der Haare, mit dem sich das Blei zu Schwefelblei vereinigt, wodurch dann die schwarze Farbe entsteht. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefäfsen abgedampft, so schiefst die Verbindung in kleinen Nadeln an, die $\frac{1}{10}$ Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Gläser; diese Gläser schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ich werde weiter unten beim kieselsauren Bleioxyd mehr darüber sagen. — Die Leichtigkeit, womit das Bleioxyd schmilzt und Erden auflöst, macht, dass es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das Resultat davon war, dass keine ihm völlig widersteht, aber dass Tiegel, die aus einem Gemenge von eisenfreiem und von gut gebranntem, gröblich gepulvertem Thon gemacht und gut durchgebrannt worden sind, seiner auflösen-

den Kraft am besten widerstehen. — Nach Wöhler wird eine Verbindung von Bleioxyd mit Silberoxyd erhalten, wenn man ein Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd mit salpetersaurem Bleioxyd im Ueberschuss in eine Lösung von kaustischem Kali tropft, von dem der Ueberschuss an Bleioxyd in der Lösung zurückgehalten wird. Die Verbindung ist gelb gefärbt, sie schwärzt sich im Sonnenlichte, giebt Sauerstoffgas beim Glühen und lässt dann ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Silber zurück. Sie besteht in 100 Theilen aus 34,2 Thln. Silberoxyd und 65,8 Thln. Bleioxyd, oder aus 1 Atom Silberoxyd und 2 Atomen Bleioxyd.

Das Bleioxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Blei	92,83 . .	1
Sauerstoff . .	7,17 . .	1

Atomgewicht: 1394,498 = PbO oder $\dot{P}b$. Es ist eine sehr starke Salzbasis. Das Hydrat davon enthält 3,876 Procent Wasser = $\dot{H} + 2\,\dot{P}b$. Das Bleioxyd befindet sich also darin auf derselben Sättigungsstufe, wie in der vorhin angeführten Verbindung mit Silberoxyd. Payen giebt an, dass er ein Bleioxydhydrat gefunden habe, welches 5,1 Procent Wasser enthalten soll = $\dot{H}^2\dot{P}b^3$. Dies ist zweifelhaft.

3. *Braunes Bleisuperoxyd.* Es bildet sich, wie das Silbersuperoxyd, wenn man die Poldrähte einer elektrischen Säule in ein aufgelöstes Bleioxydsalz leitet. Es setzt sich dabei auf dem positiven Leiter in Gestalt schwarzbrauner, glänzender, warzenförmiger Massen ab. Am leichtesten aber bildet es sich aus Mennige, welches eine im Handel vorkommende Verbindung von Bleioxyd mit mehr Sauerstoff ist, jedoch nicht mit so viel, als zur Bildung von Superoxyd erforderlich ist, wenn man dieselbe als feines Pulver mit viel Wasser anrührt und unter fleifsigem Umrühren Chlorgas hineinleitet, oder wenn man sie mit verdünnter reiner Salpetersäure übergiefst und digerirt. In dem ersteren Falle erhält man Chlorblei und in dem letzteren salpetersaures Bleioxyd in der Flüssigkeit aufgelöst, während das Bleisuperoxyd ungelöst zurückbleibt. Das erstere Verfahren giebt mehr Superoxyd als das letztere, aber es ist nicht so leicht, dasselbe rein von Chlorblei zu bekommen, wie von dem salpetersauren Bleioxyd, weshalb die letztere Bereitungsmethode gewöhnlich vorgezogen wird. Hat man eine

hinreichende Menge Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man giefst das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser aus und trocknet es. Schmilzt man, nach der Angabe von Becquerel, Bleioxyd oder Mennige längere Zeit mit Kalihydrat zusammen, und löst die langsam erkaltete Masse nachher in Wasser auf, so findet man unter dem Unlöslichen schwarze, sechsseitige Tafeln von Bleisuperoxyd. — Dieses Superoxyd hat eine dunkele, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Es ist ein Leiter für die Elektricität und zeichnet sich als einer der stärksten elektronegativen Motoren aus, worin es noch nach Rosenschiöld Gold und Platin übertreffen soll. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit salpetriger Säure bildet es salpetersaures Bleioxyd. Mit $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ Schwefel gerieben, entzündet es sich. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich damit in Chlorgas und in Chlorblei. Mit blofsen, zumal etwas feuchten Händen angefasst, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Chlor, oder von Wasserstoffsuperoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, dass die freie Säure und das Kochsalz in der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Chevreul fand, dass, wenn bleioxydhaltiges Glas mit Alkali in einem Platintiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platin verband, und in Bleisuperoxyd, welches in krystallinischen Körnern zurückblieb, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde. Das Bleisuperoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schwefligsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbirt dieses Gas mit grofser Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. Bringt man es in reines schwefligsaures Gas, so wird es, nach Vogel's Versuchen, glühend.

Nach Fremy lässt es sich auf trockenem Wege mit Salzbasen vereinigen. Wird es im Silbertiegel mit Kali- oder Natronhydrat im Ueberschuss zusammengeschmolzen, so löst es sich darin auf, und wenn die erkaltete Masse in einer geringeren Quantität Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet

wird, so setzt sich die Kaliverbindung in Krystallen ab. Aber diese Krystallisation kann nicht erhalten werden, wenn nicht die Lösung einen grofsen Ueberschuss an Alkali enthält; das krystallisirte Salz wird durch Wasser zersetzt; Bleisuperoxyd bleibt ungelöst und das Wasser löst eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Alkali im grofsen Ueberschuss auf. Wird die alkalische Lösung mit viel Wasser verdünnt, so färbt sie sich dunkelroth und in kurzer Zeit schlägt sich Bleisuperoxyd daraus nieder. Fremy nennt das Bleisuperoxyd in dieser Beziehung *Bleisäure*. Glüht man die Verbindungen des Bleioxyds mit unlöslichen Basen gelinde und beim Zutritt der Luft, so oxydirt sich das erstere darin nach Fremy zu Superoxyd, und man erhält die Base mit Bleisuperoxyd verbunden.

Das Bleisuperoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Blei	86,62 . . .	1
Sauerstoff . .	13,38 . . .	2

Atomgewicht: 1494,498 = PbO^2 oder $\ddot{P}b$. Seine Sättigungscapacität als Säure ist nach Fremy = 6,69 oder die Hälfte von seinem Sauerstoffgehalte.

Mennige (Minium) ist eine im Handel vorkommende rothe Malerfarbe, welche zuweilen, wiewohl selten, im Mineralreiche vorkommt. Sie wird fabrikmäfsig gewonnen, indem man feingemahlene und geschlämmte Bleiglätte bis zum vollen Rothglühen in eigenen Oefen erhitzt, alsdann die Züge abschliefst, das Feuer wegnimmt, und das Oxyd mit dem Ofen erkalten lässt. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft höher oxydirt; der Ofen muss jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, dass diese Temperatur Zeit hat, fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. Es ist nicht leicht, diese Operation so zu leiten, dass die ganze Bleioxydquantität in Mennige verwandelt wird, weshalb man zuweilen gezwungen ist, dieselbe zu schlämmen und noch einmal zu brennen. Für den Handel beabsichtigt man nur, dass sie ihre richtige Farbe besitzt. Als chemische Verbindung muss sie von dem Bleioxyd befreit werden, welches als noch nicht völlig oxydirt übrig geblieben ist, was leicht durch eine gelinde Digestion mit einer etwas verdünnten Lösung von kaustischem Kali

oder Natron geschieht, von der das Bleioxyd aufgelöst wird, ohne dass sie auf die rothe Verbindung einwirkt. Durch verdünnte Säuren, selbst durch Essigsäure glückt dies nicht, indem sie zugleich auf die Mennige einwirken, wodurch diese einen Stich in's Braune bekommt von gebildetem Superoxyd.

Nach Levol kann die Mennige auch noch auf andere Weisen hervorgebracht werden: Man erhitzt 4 Theile feingeriebenes Bleioxyd mit 1 Thl. chlorsauren Kali's. Das Oxyd wird zuerst in Superoxyd verwandelt. Will man dieses darstellen, so beendigt man dann die Operation und wäscht das Oxyd mit siedendem Wasser aus. Wird dagegen das Erhitzen bis zum dunklen Rothglühen fortgesetzt, so geht Sauerstoffgas weg und, sobald dessen Entwickelung aufgehört hat, hat sich die Masse verdickt und Mennige gebildet. Das Erhitzen muss jedoch noch fortgesetzt werden, bis die Mennige an den Rändern Merkmale von anfangender Zersetzung zu erkennen giebt, um sicher zu sein, dass kein Superoxyd darin zurückgeblieben ist. Nach dem Auswaschen des Salzes wird die Mennige mit Wasser, welches Kalihydrat enthält, gekocht, um Bleioxyd, welches dabei gebildet worden sein konnte, daraus auszuziehen. Das darauf ausgewaschene Präparat ist ein feines Pulver, welches eine schön rothe Farbe hat mit einem Stich von Orange. Die Mennige kann ferner dargestellt werden, wenn man Bleisuperoxyd mit einer Lösung von Bleioxyd in Kali kocht, bis sich ein ocherrothes Pulver gebildet hat; dieses enthält gewöhnlich ein wenig Superoxyd, welches durch Digestion mit einer Lösung von Oxalsäure weggenommen wird, indem diese das Superoxyd zerstört und damit oxalsaures Bleioxyd bildet, welches mit Kalilauge ausgezogen wird. Die so erhaltene Mennige ist dunkler roth, weil sie dichter ist, und sie zeigt hier und da krystallinische Theile.

Die Mennige hat eine eigenthümliche, schön hellrothe Farbe. Sie giebt im starken Glühen Sauerstoffgas aus und geht in Oxyd zurück, welches nach dem Erkalten mit gelber Farbe zurückbleibt. Während des Erhitzens wird sie dunkler und zuletzt schwarz, aber dieser Farbenwechsel kehrt in Roth wieder zurück, wenn sie vor ihrer Zersetzung erkaltet. Von Säuren wird sie zersetzt in Oxyd, welches aufgelöst wird, und in Superoxyd, welches abgeschieden wird. Hiervon macht jedoch concentrirte Acetylsäure eine Ausnahme, indem sie sich

damit zu einem weifsen Salze vereinigt, welches in einem Ueberschuss der concentrirten Säure löslich ist. Die Lösung ist farblos, aber sie fängt allmälig an sich braun zu färben und Superoxyd abzusetzen, was sogleich stattfindet, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt.

Die Mennige besteht nach Dumas' Versuchen aus:

	Procente.	Atome.
Blei	90,662 . .	3
Sauerstoff . .	9,338 . .	4

Atomgewicht: 4283,494. Dumas betrachtet sie als zusammengesetzt aus 2 Atomen Oxyd und 1 Atom Superoxyd, in Procenten aus 65,110 Oxyd und 34,890 Superoxyd = $\dot{P}b^2\ddot{P}b$, eine Zusammensetzungs-Ansicht, welche allgemein angenommen worden ist. Aber die Verbindung von 3 Atomen Radical und 4 Atomen Sauerstoff kommt bei mehreren anderen Metallen vor, wo es sich beweisen lässt, dass ihre rationelle Zusammensetzung, wenn R das Radical bedeutet, = $\dot{R} + \dddot{R}$ ist. Da das Bleisuperoxyd nicht in concentrirter Essigsäure löslich ist, und die Mennige davon aufgelöst wird, so will es scheinen, als enthielte die Mennige nicht das Superoxyd fertig gebildet, sondern statt dessen ein anderes höheres Oxyd, welches sich in Essigsäure auflöst, aber welches durch Einwirkung von Säuren zersetzt werden kann in Bleioxyd und in Bleisuperoxyd. Dieses Oxyd würde dann aus 2 Atomen Blei und 3 Atomen Sauerstoff bestehen.

Dieses Oxyd scheint auch nach Winckelblech's Versuchen in isolirtem Zustande hervorgebracht werden zu können. Derselbe löste frisch gefälltes Bleioxydhydrat in einer Lauge von kaustischem Kali auf und vermischte die Lösung mit einer kalkfreien Auflösung von chlorigsaurem Natron. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten lang klar, fing dann an sich zu trüben und ein äufserst feines gelbrothes Pulver abzusetzen, welches nach dem Waschen und Trocknen hartnäckig Wasser zurückhielt. Dieses Pulver wurde durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und Acetylsäure in Bleioxyd und in Bleisuperoxyd zersetzt. Mit Oxalsäure und Formylsäure gab es Kohlensäuregas und oxalsaures oder formylsaures Bleioxyd. Mit concentrirter Salzsäure bildete es ein lösliches gelbes Chlorid, welches bald nachher Chlorgas entwickelte und Chlorblei absetzte, aber welches, wenn es sogleich mit Kalihydrat im

Ueberschuss vermischt wurde, das Oxyd unverändert wieder abschied, ohne dass es von dem Kali wieder aufgelöst wurde. Bei der Zersetzung durch Glühen gab es 3,46 Proc. Sauerstoffgas und liefs 96,54 Procent gelbes Bleioxyd zurück, was ganz mit der folgenden Zusammensetzung übereinstimmt:

	Procente.	Atome
Blei	89,62 . .	2
Sauerstoff . . .	10,38 . .	3

Atomgewicht: 2888,996 = PbO^3 oder $\ddot{Pb}$. Diese Versuche scheinen also zu beweisen, dass Winckelblech in der That das in der Mennige vorausgesetzte Bleisesquioxyd und ein demselben entsprechendes Chlorid hervorgebracht hat.

Die Mennige besteht dann aus 32,555 Procent Oxyd und 67,445 Proc. Sesquioxyd = $\dot{Pb} + \ddot{Pb}$, ganz übereinstimmend mit mehreren anderen bekannten Verbindungen von 3 Atomen Metall und 4 Atomen Sauerstoff.

Houtou-Labillardière hat ein krystallisirtes rothes Bleioxyd beschrieben, welches sich zufälliger Weise in einem Ofen gebildet hatte, worin Mennige gebrannt wurde. Diese krystallisirte Verbindung liefs bei ihrer Zersetzung durch Salpetersäure nur $^1/_4$ von ihrem Gewicht Bleisuperoxyd ungelöst zurück, was mit einer Verbindung von 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Bleisesquioxyd übereinstimmt = $2\dot{Pb} + \ddot{Pb}$.

Schwefelblei. Das Blei verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Schwefel. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das *Bleisulfuret.* Als Mineral bildet dasselbe das häufigste Bleierz, den sogenannten Bleiglanz, der häufig in Würfeln und dessen Abänderungen krystallisirt vorkommt, und dessen spec. Gewicht 7,585 ist.

Dieselbe Verbindung erhält man künstlich, wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden. Die Vereinigung geht unter schwachem Erglühen vor sich, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weifsglühen in verschlossenen Gefäfsen krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an, sich zu sublimiren. Bei Schmelzprocessen im Grofsen findet man nicht selten in den sogenannten Ofenbrüchen die schönsten, würfelförmigen Krystallisationen von Schwefelblei, die sich durch eine solche Sublimation gebildet haben. — Wird

Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei.

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz *).

Das Bleisulfuret ist eine sehr starke Schwefelbase. In den Alkalien ist es vollkommen unlöslich; von Salpetersäure wird es leicht zersetzt und in salpetersaures und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, indem zugleich eine gewisse Menge Schwefel frei wird. Von kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Schmilzt man es mit kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man, nach Berthier, die Hälfte des Bleigehalts daraus; setzt man aber hierbei zugleich noch 10 bis 15 Proc. Eisen hinzu, so wird alles Blei abgeschieden.

Das Bleisulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Blei	86,55 . .	1
Schwefel . . .	13,45 . .	1

Atomgewicht: 1495,663 = PbS oder $\acute{P}b$.

Nach den Untersuchungen von Bredberg hat das Blei noch zwei niedrigere Schwefelungsstufen. Das erste *Bleiuntersulfuret* entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von 25 Thln. feingepulvertem Bleiglanz und 21,6 Thln. gekörntem Blei ohne weiteren Zusatz in einem Kohlentiegel zusammenschmilzt. Man erhält einen dunkelbleigrauen Regulus, von körnigem Bruch, und mit dem Messer schneidbar. Nach Bredberg's Analyse enthält er 3,818 Proc. Schwefel, oder 100 Thle. Blei sind darin mit 3,96 oder mit $\frac{1}{4}$ so viel Schwefel als im Bleiglanze ver-

*) Da man sonst betrügerischer Weise saure Weine durch Zusatz von Blei süſs zu machen pflegte, so hatte man zur Entdeckung von jenem ein Reactionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Schwefelcalcium, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, filtrirt und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction auf Eisen aber wurde durch die freie Säure verhindert.

bunden. Dieses Untersulfuret besteht also aus 4 At. Blei und 1 At. Schwefel, Pb^4S.

Das zweite Bleiuntersulfuret entsteht, indem man das Gemenge derselben Substanzen und in denselben Proportionen in einem Thontiegel mit Borax schmilzt. Dieses Sulfuret ist eine geschmolzene, im Bruche blättrig krystallinische, etwas geschmeidige Masse. Es enthält 7,207 Proc. Schwefel, oder 100 Theile Blei sind darin mit halb so viel Schwefel als im Bleiglanze verbunden. Es besteht aus 2 Atomen Blei und 1 Atom Schwefel, Pb^2S. — Die Bildung dieser beiden Schwefelungsstufen erklärt Bredberg im ersten Falle durch Verflüchtigung von so viel Blei, bis die Verbindung von dieser Zusammensetzung zurückbleibt, und im anderen Falle durch Oxydation und Auflösung des überschüssigen Bleies im Borax, bis eine Verbindung gebildet ist, welche der Einwirkung des Boraxes widersteht. Diese Schwefelungsstufen des Bleies und die entsprechenden Untersulfurete einiger anderer Metalle, namentlich des Kupfers und Eisens, sind, nach Bredberg, in den Metallsulfureten enthalten, die als Hüttenproducte beim Kupfer-, Blei- und Silber-Schmelzprocess erhalten werden.

Die höheren Schwefelungsstufen des Bleies (die Uebersulfurete) sind wenig bekannt. Setzt man rothes oder braunes Bleisuperoxyd der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aus, so entstehen solche höhere Schwefelungsstufen, die aber nicht näher untersucht sind. Wird ein aufgelöstes Bleisalz mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium vermischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit von selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welcher Ueberschuss sich bald abscheidet, unter Bildung von Bleisulfuret, dessen schwarze Farbe dann hervorkommt.

Phosphorblei. Im Schmelzen verbindet sich der Phosphor nur schwer mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze gröfstentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so lose, dass der gröfste Theil des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse

schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weifser als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, geht aber unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, so erhält man ein schwarzes, ungeschmolzenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei die Kohle verbrennt und das Blei sich in Gestalt kleiner Metallkugeln abscheidet. Wenn Cyanblei in verschlossenen Gefäfsen erhitzt wird, so erhält man auch Kohlenblei, indem Stickgas entbunden wird. Die Rückstände nach der trockenen Destillation von pflanzensauren Bleisalzen sind auch Kohlenblei, welches zuweilen pyrophorisch ist.

Borstickstoffblei. Man kennt noch keine Verbindung von Blei mit Wasserstoff, Stickstoff oder Bor. Aber Balmain hat eine Verbindung von Blei mit Borstickstoff entdeckt, die erhalten wird, wenn man 3 Atome Cyanblei mit 2 Atomen wasserfreier Borsäure vermischt, das Gemenge in einem wohl bedeckten Tiegel weifs glüht, dann mit Salpetersäure digerirt, auswäscht und trocknet. Es ist ein weifser pulverförmiger Körper, der sich weder in Königswasser noch in alkalischen Lösungsmitteln auflöst, und welcher dieselbe Beständigkeit hat, deren schon bei den Kalium- und Silberverbindungen erwähnt wurde.

Bleilegirungen. Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens *Kalium* schmilzt es zu einer festen, spröden, im Bruche feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens *Natrium* schmilzt es, unter Entwickelung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit $\frac{1}{3}$ Volumen Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Diese Legirungen können auch durch Schmelzen des Bleies mit sauren, weinsauren Alkalien hervorgebracht werden, obschon sie dann nur wenig Kalium enthalten.

Blei und *Selen* verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann

eine silberweifse Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selen und dann, bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das Rückständige sich in strenger Hitze schmelzen lässt. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohre geröstet, so wird es allmälig in basisches selenigsaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wiederhergestelltem Selenblei zurücklässt. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weifser und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt als ein dem Bleiglanz sehr ähnliches Mineral auf dem Harz vor, auch ist es in geringer Menge in dem muschligen, würfligen Bleiglanz aus den Kupfergruben bei Åtwidaberg und Fahlun enthalten.

Tellurblei kommt als Mineral zu Nagyag in Siebenbürgen, und in der Grube Savodinsky im Altai vor. Es ist dem Bleiglanz ähnlich, aber mehr silberglänzend. Es enthält 1 At. von jedem Metall, Pb Te.

Blei und *Arsenik* schmelzen zu einer spröden Metallmasse von blättrigem Gefüge zusammen, welche ungefähr $1/_6$ Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein wenig Arsenik zu, wodurch das Schrot eine vollkommnere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an, Schrot dadurch zu bereiten, dass man von der Höhe eines Thurms Blei in Tropfen fallen liefs. Man goss sie früher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube gemacht, in welchem man das geschmolzene Metall herabfallen lässt. Um das hierzu nöthige Arsenikblei zu bereiten, braucht man nur das Blei mit arseniger Säure zusammenzuschmelzen. Es entsteht arseniksaures Bleioxyd und Arsenikblei.

Mit *Wolfram* lässt sich das Blei verbinden. 4 Theile Blei und 1 Thl. Wolfram ist ein Gemisch von schmutzig-dunkelbrauner Farbe und wenig Glanz. Es ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit sehr wenig *Molybdän* wird das Blei weifser; mit mehr, schwarz und spröde.

Mit gleichen Theilen *Antimon* giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit $1/_3$ Antimon giebt es eine geschmeidige

aber poröse, harte Verbindung; mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{16}$ Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgiefsen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu.

Die Verbindungen des Bleies mit den edlen Metallen habe ich bei diesen angeführt. 1 Theil *Iridium*, mit 8 Theilen Blei zusammengeschmolzen, giebt eine geschmeidige Legirung, die härter als Blei ist. Beim Cupelliren bleibt das Iridium als ein grobes, dunkles Pulver zurück.

Mit *Quecksilber* verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem krystallisirbaren Amalgam, dessen specif. Gewicht höher ist, als das der einzelnen Metalle. Ein Amalgam von 3 Theilen Quecksilber, 1 Theil Blei und 1 Theil Wismuth ist so flüssig, dass es, wie reines Quecksilber, durch sämisches Leder gepresst werden kann.

Blei verbindet sich nur schwer mit *Kupfer*. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weifsglühhitze, und muss schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Bleies erhitzt, so fliefst das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein als eine poröse Masse zurück. Enthält das Gemisch Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil dieses dadurch seine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns zu Fahlun und Åtwidaberg gewonnene Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Bleiglanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt.

Blei und *Wismuth* geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths nicht diejenige des Bleies übersteigt. Die Zähigkeit des Bleies wird vom Wismuth vermehrt, und Muschenbroek fand, dass ein Gemisch von 3 Theilen Blei mit 2 Theilen Wismuth 10mal zäher als reines Blei sei. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Blei und Wismuth bei $+ 129^{0}$. Wie die oben erwähnte Legirung von Zinn und Wismuth hat sie veränderliche Ausscheidungspunkte, je nach ungleichen Proportionen beider Metalle. Er hat nicht bestimmt, welche Verbindung es ist, die bei $+ 129^{0}$ erstarrt, ohne vorher einen Ausscheidungspunkt zu haben; er fand aber, dass bei der Vereinigung von 1 Atomgewicht Blei mit 3 Atomgewichten Wismuth das Gemisch sich im Erstarrungsmoment so stark ausdehnt, dass eine eingesenkte Thermometerkugel leicht davon zertrümmert wird.

Blei und Wismuth quantitativ von einander zu scheiden, ist ein schweres Problem. Mehrere Angaben entsprechen nicht dem Endzweck. Am zuverlässigsten fand es A. Stromeyer, die Metalle mit Salpetersäure zu oxydiren und das Bleioxyd alsdann in kaustischem Kali aufzulösen, welches das Wismuthoxyd ungelöst lässt, worauf man dieses auswaschen und wägen kann. Das Bleioxyd wird mit Salpetersäure niedergeschlagen, von der man so viel zusetzt, dass sich der Niederschlag wieder auflöst, worauf das Oxyd durch kohlensaures oder oxalsaures Alkali niedergeschlagen wird.

Blei und *Zinn* schmelzen nach allen Verhältnissen zusammen. Beim Zusammenschmelzen von 2 Volumentheilen Zinn mit 1 Volumentheil Blei erhält man, nach Kupffer, ein Gemisch, dessen specifisches Gewicht das Mittel von dem der beiden Metalle ist. Aber bei Zumischung einer gröfseren Menge von Blei nimmt die Verbindung an Volumen zu und an Dichtigkeit ab. Rudberg fand, dass eine Legirung von Zinn und Blei bei + 187° erstarrt. Dieser Erstarrungspunkt gehört einer Verbindung von 1 Atom Blei mit 3 Atomen Zinn, $PbSn^3$, der also der Ausscheidungspunkt fehlt. Schmilzt man 1 Atom Blei mit 2 Atomen Zinn zusammen, so trifft bei + 200° ein Ausscheidungspunkt ein; schmilzt man sie zu gleichen Atomgewichten zusammen, so fällt der Ausscheidungspunkt bei + 240°; von 1 Atom Zinn mit 2 At. Blei fällt er bei + 270°, und mit 3 At. Blei bei + 280°. Eine Legirung von Zinn und Blei ist das Metall zu den Orgelpfeifen; auch ist alles von den Zinngiefsern verarbeitete Zinn mit etwas Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefäfsen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a*) 4stempeliges, welches 3 Proc. Blei, *b*) 3stempeliges, welches 17 Proc., und *c*) 2stempeliges, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemisch im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich nicht wohl dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Wirkung

äufserer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen auswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, dass ein grofser Theil wegraucht. Dieses gemengte Oxyd macht die Basis des Emails und der Glasur auf den weifsen Kacheln der Stubenöfen aus. 19 Theile Blei mit 29 Theilen Zinn geben ein leichtflüssiges Gemisch, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhren zusammen, welche man, eine jede an dem einen Ende zugeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat, und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemisch geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, dass sich etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatte wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren in's klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhaben geschliffenen Steinen. Fasst man ein gröfseres Brennglas in eine Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art in's abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so grofser Focaldistanz, als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen gröfserer Retorten Segmente von 20° erhalten, die kleine sehr vortreffliche Brennspiegel bildeten. Sie müssen einigemal eingetaucht werden, um die gehörige Dicke zu bekommen, und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie lässt sich nicht berühren und nicht reinigen, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemisch von 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Wismuth oder von 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei und 3 Thln. Zinn, ist so leichtflüssig, dass es in kochendem Wasser schmilzt. Nach Erman d. J. verändert die nach dem erstgenannten Verhältnisse gemachte Legirung auf eine sehr sonderbare Weise durch Wärme ihr Volumen. Setzt man ihr Volumen bei 0° = 100, so nimmt es regelmäfsig bis zu + 44° zu, wo es 100,83 ist; noch weiter erhitzt, zieht es sich wieder zusammen, bis es zwischen + 57° und 58° wieder dasselbe Volumen wie bei 0° hat; es fährt dann fort, sich bis zu + 68,8° zu verdichten, wo

sein Volumen = 99,389 ist. Von da an dehnt es sich wieder aus, so, dass es bei + 87°,5 zum dritten Mal dasselbe Volumen wie bei 0° bekommt. Bei + 93°,75 schmilzt es und sein Volumen ist alsdann 100,86. — Das Metallgemisch nach den letztgenannten Proportionen wird, nach seinem Erfinder Newton, das Newton'sche leichtflüssige Metall genannt. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heifs, dass es brennt. Die Ursache dieses Verhaltens liegt nach Warrington in einer stattfindenden krystallinischen Anordnung der Theile. Lässt man das Gemische rasch erkalten und zerschlägt es sogleich nach dem Erkalten, so ist der Bruch glatt und glänzend, man würde ihn fast glasig nennen können. Aber wartet man erst das Erwärmungsphänomen ab, so ist der Bruch nachher matt und körnig. Die Wärmeentwickelung ist dann durch eine Art von Krystallisation entstanden. Warrington fand, dass sich die Temperatur ungefähr um 38° über die erhöht, welche das Metall beim Beginn der Erwärmung hatte. Setzt man $^1/_{16}$ des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in heifses Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemisch, wenn es geschmolzen in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt. Ein Metallgemisch, welches bei + 60° erstarrt, aber, nach Göbel, bei + 75° völlig flüssig ist, erhält man, wenn man in einem Tiegel 17,7 Theile Zinn, 31 Thle. Blei und 49,7 Thle. Wismuth zusammenschmilzt, und in dieses Gemisch, ehe es noch erstarrt ist, 10,13 Theile zuvor erwärmtes Quecksilber einrührt. Göbel glaubt, es eigne sich dieses Gemisch mit Vortheil zur Injection gewisser anatomischer Präparate. Döbereiner giebt an, dass, wenn 118 Thle. geraspeltes Zinn, 201 Thle. geraspeltes Blei, 284 Thle. fein pulverisirtes Wismuth mit 1616 Thln. Quecksilber von + 18° gemischt werden, sich die Temperatur durch die Auflösung der festen Metalle von + 18° bis zu — 10° erniedrigt.

Die Anwendung des Bleies in metallischer Form zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, Wasserleitungen, Kochgefäfsen u. s. w. ist allgemein bekannt. Mehrere Bleisalze, namentlich das Bleiweifs und das chromsaure Bleioxyd, gehören zu den wichtigsten Farben. Essigsaures Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beizmittel ausmachen, angewandt. In der Arzneikunst werden die Salze des Bleies sowohl äufserlich als innerlich angewandt. Als innere Arzneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur das essigsaure Salz an, und giebt es bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt dasselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In gröfserer Dosis eingenommen, verursachen die Bleipräparate eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reifsen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter auf den Bleihütten und in den Bleiweifs- und Bleizucker-Fabriken ausgesetzt, wenn sie mit blofsen Händen, ohne Handschuhe, arbeiten, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und deshalb gröfsere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arme und Beine gelähmt, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden.

13. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönebeck im Jahre 1817 mehrere deutsche Apotheken mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Reductionsprocessen des Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, dass es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schloss. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlasst wurden und dieses Me-

tall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufeland's Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, dass er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich die Erforschung der Verhältnisse dieses Metalls zu danken haben, anzeigte, dass auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyde und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hätte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis*, Galmei, dem gewöhnlichen Erze des Zinks, gab.

Vom Cadmium kennt man nur eine einzige als Mineral, aber sehr selten, vorkommende eigenthümliche Verbindung, das Schwefelcadmium. Gewöhnlich ist es in verschiedenen Zinkerzen, besonders schlesischen, enthalten, in welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohre leicht entdeckt, dass die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ringe von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Darstellung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermann's Analyse, zwischen $1\frac{1}{2}$ und 11 Procent beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hierzu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschuss von Säure enthalten muss, und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dieses in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft den Ueberschuss von Säure ab, worauf man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses muss im Ueberschuss zugesetzt werden, um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit geglühtem Kienrufs gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt. Man kann das Cadmium auch aus seiner Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure durch gelinde Digestion mit destillirtem Zink niederschlagen, worauf

der Niederschlag gewaschen und geschmolzen wird. Auf diese Weise erhält man es aber schwerlich frei von Zink. Herapath hat gezeigt, dass, bei der Fabrikation des Zinks, Cadmium durch eine besondere Vorrichtung ganz leicht erhalten werden könne. Wenn das Zink, nach der Reduction, *per descensum* destillirt wird, wie ich später anführen werde, so entzündet sich, wenn die Röhre offen ist, das zuerst ausströmende, metallische Gas und brennt mit einer braunen Flamme. Die Arbeiter in England lassen es gewöhnlich so lange brennen, bis die Flamme weifs wird, wo sie dann an die Röhre eine Verlängerung ansetzen, wodurch die Zinkdämpfe in Wasser geleitet werden. Die braune Flamme rührt von Cadmium her, welches zuerst reducirt wird und sich verflüchtigt; man kann nun den durch die Verbrennung sich bildenden braunen Anflug von Oxyd aufsammeln, oder, was noch besser ist, den zuerst übergehenden Theil von Metall besonders condensiren, worauf man ihn in Schwefelsäure auflöst und auf die eben angeführte Art reinigt. Auch in Schlesien wird jetzt das Cadmium bei der Zinkgewinnung auf ähnliche Art gewonnen und in den Handel gegeben.

Das Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmäfsigen Octaëdern und nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Krystallzeichnungen an. Es ist weich, lässt sich leicht biegen, kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein gröfseres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Beim Biegen giebt es einen Laut wie Zinn. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Draht gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmert werden, ohne an den Kanten zu reifsen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Als ein Zeichen seiner Reinheit giebt Herapath an, dass es mit einer Schneidezange abgebissen werden kann, ohne dass der mittlere Theil abbricht, welches letztere einen Zinkgehalt anzeigt. Sein eigenthümliches Gewicht ist bei $+ 16,5^0$, 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande. Seine specif. Wärme ist nach Regnault $= 0,05669$, nach Dulong und Petit $= 0,0576$.

Es ist sehr leichtflüssig und schmilzt viel früher, als es

glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es in's Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umgebende Körper einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Hülfe von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farblos. Sie werden von chromsaurem Kali, nach Herapath's Angabe, nicht getrübt; und wenn sie dadurch gefällt werden, so zeigt es Gegenwart von Zink oder Blei an.

Das Atom des Cadmiums, Cd, wiegt 696,767.

Cadmiumoxyde. Man kennt von diesem Metall nur zwei Oxydationsstufen, von denen die höhere mit dem Metall von Stromeyer entdeckt wurde. Erst 1836 wurde die niedrigere von Marchand aufgefunden.

1. *Cadmiumsuboxyd* wird erhalten, wenn man oxalsaures Cadmiumoxyd in einer Retorte zwischen + 320° und 350° erhitzt. Die dabei stattfindende Zersetzung ist völlig der gleich, welche ich schon beim Bleisuboxyd angeführt habe. Das in der Retorte zurückbleibende Cadmiumsuboxyd ist grün und in der Farbe dem Chromoxyd ähnlich. Erhitzt man es an einem Punkt, so entzündet es sich und brennt wie Zunder; aber ein Theil davon, der nicht mit der Luft in Berührung kommt, wird durch die dabei entwickelte Hitze zersetzt zu einem zusammengebackenen Gemenge von Cadmiumoxyd und feinen Metallkugeln, welches dann nicht mehr brennt. Von verdünnten Säuren wird es sogleich zersetzt in Oxyd, welches sich auflöst, und in reducirtes Metall, welches sich nachher langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Es besteht nach Marchand aus:

	Procente.	Atome.
Cadmium	93,304 . .	2
Sauerstoff	6,696 . .	1

Atomgewicht: 1493,534 = ꞒdO oder Ꞓ̇d. Es ist unbekannt, ob es die Eigenschaften einer Salzbasis besitzt.

2. *Cadmiumoxyd.* Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und dadurch erhalten, dass eine Auflösung davon mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkele, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe. Sein specif. Gewicht ist, nach Herapath, 8,183. Es schmilzt nicht und verflüchtigt sich selbst in sehr hoher Hitze nicht; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mäfsigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und weil das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fortdauernden gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weifs, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefäfsen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weifs und löst sich dann auf. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlensaurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird.

Das Cadmiumoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Cadmium	87,45 . .	1
Sauerstoff	12,55 . .	1

Atomgewicht: 796,767 = CdO oder Ċd.

Schwefelcadmium. Es kommt als Mineral bei Bishopton

(Renfrewshire in Schottland) vor und hat den Namen Greenockit erhalten. Es ist in hochgelben, kurzen sechsseitigen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung krystallisirt. Sein specif. Gewicht ist 4,8. Künstlich wird es auf verschiedene Weise hervorgebracht. Durch Schwefelwasserstoffgas gebildet, wird es mit einer schönen gelben oder feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch dadurch, dass es sich nicht in Flocken sammelt, so wie durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Das Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weifsglühen fängt es an, zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citrongelben Farbe. So lange es noch heifs ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung in's Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne dass sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, orangegelbe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in Wasser, von grofsem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüançen von Grün.

Das Schwefelcadmium besteht aus:

	Procente.	Atome.
Cadmium . . .	77,60 .	1
Schwefel . . .	22,40 . .	1

Atomgewicht: 897,932 = CdS oder $\acute{\text{C}}\text{d}$.

Phosphorcadmium. Mit Phosphor verbindet sich das Cadmium leicht. Das Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen, metallischen Glanz, ist spröde und sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufgelöst.

Cadmiumlegirungen. Mit anderen Metallen verbindet sich

das Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen es bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige davon sind untersucht worden.

Mit *Platin* giebt das Cadmium eine schwerflüssige, silberweifse und spröde Verbindung. 100 Theile Platin behalten bei dem Glühen 117,3 Thle. Cadmium; diese Verbindung besteht also aus 1 At. Platin und 2 At. Cadmium, $PtCd^2$.

Mit *Kupfer* giebt das Cadmium eine weifse, etwas in's Gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon einige Proc. Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Thle. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Thle. Cadmium, was sich ziemlich dem Verhältniss von 1 At. Cadmium und 2 At. Kupfer, $CdCu^2$, nähert. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab.

Mit *Quecksilber* giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgam von einer schönen, silberweifsen Farbe, welches in Octaëdern krystallisirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber unter und haben also ein gröfseres specif. Gewicht als dieses. Schon bei $+ 75^0$ werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgam besteht aus 21,74 Thln. Cadmium und 78,26 Thln. Quecksilber, was 1 At. Cadmium und 2 At. Quecksilber, $CdHg^2$, entspricht.

Da das Cadmium noch nicht lange bekannt ist und bis jetzt nur sparsam vorkommt, so ist es fast ohne Anwendung geblieben. Durch seine Geschmeidigkeit würde es zu Mancherlei anwendbar sein. In der Arzneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Heilmittels bei Augenkrankheiten zu bedienen angefangen, ohne dass es jedoch noch entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche man auch wohl öfters bisher, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, an ihrer Stelle gegeben hat.

14. Zink. (*Zincum.*)

Das Zink ist schon in früheren Zeiten bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmei, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia,* zum Andenken an Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint erst, als es aus China eingeführt

wurde, als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts erfunden ward. Im Handel ist dieses Metall früher Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute an metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. — Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils als Oxyd mit Kieselsäure oder mit Kohlensäure verbunden, unter dem Namen Galmei, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muss man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Früher legte man gerösteten Galmei, mit Kohlenpulver gemengt, in grofse conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre hatten, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung ging, und sich über einem Recipienten öffnete, welcher Wasser enthielt. Die obere Oeffnung des Tiegels wurde mit Thon verschlossen, und man gab eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, abgekühlt und condensirt wurden. Man vermied es, die Hitze so stark werden zu lassen, dass das Erz schmolz, weil dann auch dieses durch die Röhre heruntergeflossen sein würde. Gegenwärtig wird das Gemenge von geröstetem Galmei und Kohlenpulver durch Erhitzen in eisernen, horizontal liegenden Cylindern reducirt; wenn das Metall reducirt zu werden anfängt, werden an die Mündungen der Cylinder, ähnlich wie bei der Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies, kleine runde Vorlagen von Eisen angelegt. Das so erhaltene Metall wird umgeschmolzen und in Formen gegossen.

In diesem Zustande ist es jedoch keineswegs rein; häufig enthält es Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und muss, um davon befreit zu werden, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwa über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den

Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefäſse offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, dass es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel, bis er eine mäſsige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall in's Kochen geräth, und die Dämpfe desselben nach unten hin durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heiſs erhalten wird, dass kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, wie es in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, dass man das Zink noch einmal umdestilliren muss, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, muss man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird. Uebrigens ist es nicht sicher, dass nicht auch das umdestillirte Zink noch fremde Metalle enthalte, und die einzig sichere Art, ein vollkommen reines Zinkmetall zu erhalten, besteht darin, dass man zuerst Zinkoxyd von allen fremden Beimischungen reinigt, und es alsdann in einem Destillationsgefäſs von Porzellan reducirt, was im Kleinen am besten auf die Weise geschieht, dass man vorher gereinigtes Zinkoxyd mit Zuckerpulver vermischt und das Gemenge in gelinder Hitze verkohlt, worauf man die kohlige Masse in Stücken in ein Porzellanrohr legt und dieses wieder in etwas geneigter Lage in einen geeigneten Ofen, und zum Weiſsglühen erhitzt, während ein Strom von Wasserstoffgas hindurch geleitet wird, der weniger zur Reduction als zur leichteren Wegführung der Zinkdämpfe dienen soll. Das geschmolzene Metall, welches aus dem unteren offenen Ende des Rohrs herausflieſst, lässt man in Wasser fallen, und wenn von Zeit zu Zeit ein Aufräumen des Rohrs erforderlich wird, so darf dazu nichts von Metall angewandt werden, sondern am besten der Stiel von einer Thonpfeife.

Das im Handel vorkommende Zink enthält immer Blei, von dem es durch Destillation nicht absolut gereinigt werden kann, indem das Blei, wiewohl es weniger flüchtig als Zink ist, in dem Zinkgase abdestillirt, nach dem Gesetz für die Destillation gemengter ungleich flüchtiger Körper. Durch Umdestillation wird der Bleigehalt vermindert und durch wiederholte Destillationen wird er zu einer Spur reducirt, die aber dann bei wiederhol-

ten Destillationen mit übergeht. Aufserdem enthält das Zink Eisen, welches von den eisernen Gefäfsen herrührt, worin es im Grofsen bereitet wird. Das Zink wird auch bei der Destillation aus einer Retorte eisenhaltig, wenn man eine Eisenspitze anwendet, um von Zeit zu Zeit den Retortenhals aufzuräumen und offen zu erhalten. Natürlich betragen die fremden Einmengungen in dem Zink nicht immer gleich viel. Eine von Jacquelin analysirte Zinkplatte enthielt 99,170 Procent Zink, 0,685 Proc. Blei, 0,142 Eisen und 0,03 Proc. Kohle. Selten enthält das im Handel vorkommende Zink Arsenik, welches darin leicht entdeckt wird, wenn man es in verdünnter Schwefelsäure auflöst und das Gas der Marsh'schen Probe unterwirft (S. 263). Ist dies der Fall, so ist es von Wichtigkeit, dasselbe von dem Arsenikgehalt befreien zu können, weil ein grofser Theil von dem Zink, welches in Laboratorien verbraucht wird, zur Bereitung von reinem Wasserstoffgas dient. Zu diesem Zweck wird das Zink in einem dünnen Strahl in Wasser gegossen, je tiefer desto besser, wodurch es zu dünnen, unregelmäfsigen Massen erstarrt, die man nach dem Abtrocknen in einem gusseisernen Mörser zu einem groben Pulver zerstöfst. Dieses Pulver wird in einen Tiegel, nachdem man auf dessen Boden ein wenig Salpeter geschüttet hat, gelegt, und zwar schichtweise mit grob zerstofsenem Salpeter, so dass auf 4 Theile Zink 1 Theil Salpeter kommt, von dem zuletzt ein wenig oben auf geschüttet wird. Dann wird der Tiegel zwischen brennenden Kohlen erhitzt; der Salpeter schmilzt zuerst und überzieht das Zink mit einer Schicht von geschmolzenem Salz, und bei einer gewissen Temperatur entsteht eine heftige Verbrennung, wodurch alles Arsenik und ein Theil von dem Zink auf Kosten der Salpetersäure oxydirt wird. Der Tiegel wird dann aus dem Feuer gezogen und das geschmolzene Zink ausgegossen. Zur Bereitung von reinem Wasserstoffgas ist es nun hinreichend rein.

Das Zink hat eine blaulich weifse Farbe und starken Glanz. Es schiefst unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es lässt sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallinischen Bruche. Reines Zink lässt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne an den Kanten zu bersten, wobei es bis $1/_{20}$ an Dichtigkeit zunimmt. Das im

Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber bis zu + 150°, lässt es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, zu sehr feinem Drahte ziehen u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen anwenden können. Bei + 205° wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestofsen werden. Der Schmelzpunkt des Zinks, da er höher ist als der Kochpunkt des Quecksilbers, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt und wird verschieden angegeben. Daniell giebt ihn zu + 412° an. Nach demselben entzündet sich das Zink bei + 505°. Es verbrennt dann mit einer stark leuchtenden Flamme und einem dicken weifsen Rauche, welcher gebildetes Zinkoxyd ist. In der Weifsglühhitze geräth es in's Kochen und destillirt über. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,09555, nach Dulong und Petit = 0,0927. — Das spec. Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meifsel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht stattfindet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade, und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der gröfseren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks, im Vergleich mit dem destillirten, scheint darin zu liegen, dass sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. Chlorsilber mit geschmolzenem, krystallinischem Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in demselben Grade fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind.

Das Zink hat bei einer höheren Temperatur ein starkes Vereinigungsstreben zum Sauerstoff, welches dasjenige der meisten anderen Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber

wenn Zinkfeilspäne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkele Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen, und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verwandelt. In feuchter aber kohlensäurefreier Luft erhält es sich vollkommen metallisch, so lange keine Wassertropfen darauf kommen; ist aber die Luft kohlensäurehaltig, so bedeckt es sich bald mit einem weifsen Ueberzug, der eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd ist. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, und wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst. Das Zink wird von der verdünnten Schwefelsäure viel rascher in einem Gefäfse von Metall aufgelöst, als in einem Gefäfse von Glas, was deutlich die Folge des elektrischen Stroms ist, der zwischen dem Zink und dem elektronegativeren Metall des Gefäfses entsteht. Zink, welches ein wenig Eisen und Blei enthält, wird in einem Glase viel rascher aufgelöst, als ganz reines Zink, ganz aus demselben Grunde, indem das ungelöst zurückbleibende Blei gegen das Zink elektronegativ wird. Ganz reines Zink löst sich in Glasgefäfsen zuweilen so schwierig auf, dass es aussieht, als wäre es nicht dasselbe Metall. Dies scheint einen eigenthümlichen Zustand darin auszuweisen, der verloren geht, wenn man es in einem Tiegel umschmilzt, dann ausgiefst und noch warm hämmert. Das gewöhnliche unreine Zink geräth nach Runge in denselben Zustand von geringer Löslichkeit, wenn man Cylinder daraus giefst und diese zu $1/3$ ihrer Länge in geschmolzenes Blei eintaucht und wieder herauszieht, so dass sie mit einem Ringe von Blei umgeben werden. Dieser Zustand von Schwerlöslichkeit ist dem sehr ähnlich, welcher beim Wismuth und Zinn entsteht, indem man sie in Salpetersäure mit Platin berührt.

Das Zink wird in der Wärme von Kali- und Natronhydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst; selbst wenn man es mit einer Lösung von Salmiak kocht, so löst es sich unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoffgas und von Ammoniakgas auf. Böttger hat das interessante Factum nachgewiesen, dass wenn man in die so gebildete Lösung, auf deren Boden noch ungelöstes Zink vorhanden ist, polirtes Kupfer einlegt, sich das Kupfer mit einer festsitzenden Haut von metallischem Zink überzieht, reducirt durch den elektrischen Strom,

welcher zwischen dem Zink, als positiven, und dem Kupfer, als negativen Elektromotor, entsteht.

Das Zink schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, selbst Eisen und Nickel nicht ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Um aber die beiden letzteren Metalle zu fällen, müssen ihre Auflösungen neutral und concentrirt sein und in einem verschlossenen Gefäfse mit dem Zink erwärmt werden. Von den ungeschmeidigen Metallen werden Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das Atomgewicht des Zinks wurde lange, nach einem Versuche von mir, zu 403,226 angenommen. Aber die Schwierigkeit zu jener Zeit, wo dieser Versuch gemacht wurde, ein absolut reines Zink, besonders frei von Eisen zu bekommen gab das Atomgewicht niedriger, als es nachher gefunden wurde. Nach Versuchen von Jacquelin ist es = 414,0 und nach Versuchen von Axel Erdmann = 406,591. Ich werde hier vorzugsweise das letztere annehmen, indem es, nach vorgängiger langer Untersuchung über die Darstellungsmethode von völlig reinem Zink und über die Art, wie zur Wägung ohne allen Verlust Zinkoxyd daraus darzustellen ist, als Mittelzahl von 4 Versuchen erhalten wurde, die zwischen 406,249 und 406,947 variirten. Das Symbol ist Zn.

Zinkoxyde. Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen.

1. *Zinksuboxyd.* Es wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, wenn Zink lange in einer höheren Temperatur gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch, wenn Zink lange unter Wasser liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es nass ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht zunimmt, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äufserst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zink-

suboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauche der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten bei dem Scheuern der angewandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach Dulong, wenn oxalsaures Zinkoxyd in Destillationsgefäfsen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, dass dieses Oxyd nicht existire, und dieses dadurch beweisen wollen, dass es in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst, und in metallisches Zink, welches mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, zerfällt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

2. *Zinkoxyd.* Es entsteht theils bei der Auflösung des Zinks in mit Wasser vermischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefäfsen. Diese letztere Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, dass man einen gröfseren Tiegel etwas geneigt stellt, ihn bis zum Weifsglühen erhitzt, und darauf nach und nach kleinere Stücke Zink hineinwirft, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht als Rauch fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weifsgelbe Wolle zurück, die man von Zeit zu Zeit vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine gewisse Menge Oxyd sich angesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxyd enthält bisweilen Theile von unverändertem Metall, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muss.

Auf nassem Wege wird reines Zinkoxyd am besten aus schwefelsaurem Zinkoxyd bereitet, welches man durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erhalten hat. (Das im Handel unter dem Namen Zinkvitriol vorkommende schwefelsaure Zinkoxyd ist dazu nicht anwendbar, weil es häufig schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaure Talkerde ent-

hält.) 100 Theile schwefelsaures Zinkoxyd in Krystallen werden genau mit 4 Theilen Salpeter gemengt und das Gemenge in einem Tiegel erhitzt, anfangs bis zum Austreiben des Wassers und darauf bis zum Glühen. Dadurch wird das in dem Salz enthaltene schwefelsaure Eisenoxydul zersetzt, so dass, wenn man dann die Salzmasse in Wasser auflöst, Eisenoxyd und eine Portion Zinkoxyd ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird filtrirt und eine kleine Probe davon sowohl mit gelbem als auch mit rothem Cyaneisenkalium geprüft, ob sie mit dem einen oder anderen blau wird, wodurch sich ein rückständiger Eisengehalt ausweist. Dies ist jedoch niemals zu befürchten, wenn die Operation richtig ausgeführt worden war. Die Lösung wird dann mit 1 Procent vom Gewicht des Salzes Salmiak vermischt, bis etwa zu $+ 60^0$ erhitzt und mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron niedergeschlagen, die man unter fortwährendem Umrühren hinzusetzt, bis die Flüssigkeit schwach nach Ammoniak zu riechen anfängt, oder raucht, wenn man einen in Salzsäure getauchten Glasstab darüber hält, ein Beweis, dass das Zinksalz zersetzt und ein kleiner Theil Ammoniak aus dem zugesetzten Salmiak frei gemacht worden ist, der gerade deswegen zugesetzt wurde, um die beendigte Fällung anzuzeigen, ohne dass ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron hinzukommt. Der Niederschlag, welcher basisches kohlensaures Zinkoxyd ist, wird so lange gewaschen, als das durchgehende durch Chlorbarium getrübt wird, worauf man ihn trocknet und glüht. Man kann den Niederschlag auch ohne Zusatz von Salmiak machen, aber dann enthält er ein wenig chemisch gebundenes kohlensaures Natron, welches mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Nachdem der Niederschlag geglüht worden ist, hat diese Verbindung aufgehört, so dass dann das kohlensaure Natron daraus leicht ausgewaschen werden kann. Das erhaltene Zinkoxyd muss immer auf einen Rückhalt von Schwefelsäure geprüft werden, indem so leicht ein basisches schwefelsaures Salz mit dem kohlensauren Zinkoxyd gefällt werden kann. Man löst eine Portion vom Zinkoxyd in Salzsäure auf und vermischt die Lösung mit einer Auflösung von Chlorbarium, wodurch eine Trübung entsteht, wenn Schwefelsäure darin vorhanden ist. Ist dies der Fall, so vermischt man das Oxyd genau mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichts kohlensauren Natrons und glüht

es damit, worauf man es mit Wasser auskocht Dann ist es frei von Schwefelsäure. Eine andere Probe auf die Reinheit des Oxyds besteht darin, dass seine Lösung in Salzsäure mit kaustischem Ammoniak einen Niederschlag giebt, der sich vollkommen zu einer farblosen Flüssigkeit wieder auflöst, wenn man mehr Ammoniak hinzusetzt. Dies beweist die Abwesenheit von anderen Metalloxyden.

Das reine Zinkoxyd ist weifs; beim Erhitzen wird es citrongelb, beim Erkalten aber wieder weifs. Ist das Zinkoxyd eisenhaltig, so bleibt es mehr oder weniger gelblich. Indessen ist die gelbliche Farbe nicht immer ein Beweis der Unreinheit des Zinkoxyds. Sie ist auch dem reinen Oxyd eigenthümlich, sobald es sich, zufolge der Bereitungsweise, einigermafsen in zusammengesintertem Zustande befindet, in welchem Falle es stets gelb, aber gewöhnlich rein blassgelb ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets gelb. Es bildet sich bisweilen bei Arbeiten im Grofsen, wo viel Zink in den Rauchfang abdampft. Es bildet dann öfters gelbe, durchscheinende oder undurchsichtige, kurze sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Nach Haldat bildet sich beim Glühen von Zink in Wasserdämpfen Zinkoxyd, theils in Gestalt von unregelmäfsigen, zusammengesinterten gelben Massen, theils in durchscheinenden, honiggelben, rhomboëdrischen Krystallen. Becquerel bekam das Zinkoxyd in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, als er Zinkoxyd auf ähnliche Weise, wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, mit Kalihydrat behandelte. Das beim Verbrennen von Zink in der Luft sich bildende Zinkoxyd ist schneeweifs, flockig, leicht und zwischen den Fingern leicht vertheilbar. Zuweilen, wenn brennendes Zink plötzlich verlischt, findet man eine feine, leichte, wollige Masse, welche die Gestalt der verlöschenden Flamme beibehalten hat. Wegen seiner flockigen Beschaffenheit wurde solches Zinkoxyd früher auch *Lana philosophica* genannt; ein anderer älterer Name dafür war *Nihilum album*. Unter dem Namen *Tutia* und *Pompholix* fand man früher in den Apotheken unreine, zusammengesinterte Arten von Zinkoxyd, die sich bei der Messingbereitung im Ofen absetzen.

Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weifse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd

wird übrigens auch sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine so grofse Verwandtschaft, dass, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuss von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höheren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der gröfsere Theil anderer Mineralien. Die Thonerde enthält in dieser Verbindung 3mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, sie besteht also aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 At. Thonerde, $\dot{Zn}\dddot{\bar{Al}}$. Wird eine Auflösung von Chlorzink mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein gelatinöses, halb durchscheinendes, farbloses Zinkoxydhydrat, welches beim Waschen zusammenbackt, leicht Kohlensäure anzieht, wenn die Luft freien Zutritt hat, und beim Trocknen zu Klumpen erhärtet. Beim strengen Erhitzen giebt es Wasser ab. Nach Schindler kann das Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten werden, wenn Zink mit einem Stück Eisen zusammengebunden und einige Zeit lang in kaustischem Ammoniak liegen gelassen wird. Unter Wasserstoffgas-Entwickelung löst sich Zinkoxyd im Ammoniak auf, und nach einiger Zeit findet man sowohl das Zink, als die innere Seite des Glases mit einer Kruste von kleinen, durchsichtigen Krystallen überzogen, welche, nach Schindler, kein Ammoniak enthalten und aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 Atom Wasser bestehen.

Das Zinkoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zink	80,26 . .	1
Sauerstoff . .	19,74 . .	1

es damit, worauf man es mit Wasser auskocht Dann ist es frei von Schwefelsäure. Eine andere Probe auf die Reinheit des Oxyds besteht darin, dass seine Lösung in Salzsäure mit kaustischem Ammoniak einen Niederschlag giebt, der sich vollkommen zu einer farblosen Flüssigkeit wieder auflöst, wenn man mehr Ammoniak hinzusetzt. Dies beweist die Abwesenheit von anderen Metalloxyden.

Das reine Zinkoxyd ist weifs; beim Erhitzen wird es citrongelb, beim Erkalten aber wieder weifs. Ist das Zinkoxyd eisenhaltig, so bleibt es mehr oder weniger gelblich. Indessen ist die gelbliche Farbe nicht immer ein Beweis der Unreinheit des Zinkoxyds. Sie ist auch dem reinen Oxyd eigenthümlich, sobald es sich, zufolge der Bereitungsweise, einigermafsen in zusammengesintertem Zustande befindet, in welchem Falle es stets gelb, aber gewöhnlich rein blassgelb ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets gelb. Es bildet sich bisweilen bei Arbeiten im Grofsen, wo viel Zink in den Rauchfang abdampft. Es bildet dann öfters gelbe, durchscheinende oder undurchsichtige, kurze sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Nach Haldat bildet sich beim Glühen von Zink in Wasserdämpfen Zinkoxyd, theils in Gestalt von unregelmäfsigen, zusammengesinterten gelben Massen, theils in durchscheinenden, honiggelben, rhomboëdrischen Krystallen. Becquerel bekam das Zinkoxyd in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, als er Zinkoxyd auf ähnliche Weise, wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, mit Kalihydrat behandelte. Das beim Verbrennen von Zink in der Luft sich bildende Zinkoxyd ist schneeweifs, flockig, leicht und zwischen den Fingern leicht vertheilbar. Zuweilen, wenn brennendes Zink plötzlich verlischt, findet man eine feine, leichte, wollige Masse, welche die Gestalt der verlöschenden Flamme beibehalten hat. Wegen seiner flockigen Beschaffenheit wurde solches Zinkoxyd früher auch *Lana philosophica* genannt; ein anderer älterer Name dafür war *Nihilum album*. Unter dem Namen *Tutia* und *Pompholix* fand man früher in den Apotheken unreine, zusammengesinterte Arten von Zinkoxyd, die sich bei der Messingbereitung im Ofen absetzen.

Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weifse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd

wird übrigens auch sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine so grofse Verwandtschaft, dass, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuss von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmäfsigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höheren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der gröfsere Theil anderer Mineralien. Die Thonerde enthält in dieser Verbindung 3mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, sie besteht also aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 At. Thonerde, $\dot{Zn}\dddot{\bar{Al}}$. Wird eine Auflösung von Chlorzink mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein gelatinöses, halb durchscheinendes, farbloses Zinkoxydhydrat, welches beim Waschen zusammenbackt, leicht Kohlensäure anzieht, wenn die Luft freien Zutritt hat, und beim Trocknen zu Klumpen erhärtet. Beim strengen Erhitzen giebt es Wasser ab. Nach Schindler kann das Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten werden, wenn Zink mit einem Stück Eisen zusammengebunden und einige Zeit lang in kaustischem Ammoniak liegen gelassen wird. Unter Wasserstoffgas-Entwickelung löst sich Zinkoxyd im Ammoniak auf, und nach einiger Zeit findet man sowohl das Zink, als die innere Seite des Glases mit einer Kruste von kleinen, durchsichtigen Krystallen überzogen, welche, nach Schindler, kein Ammoniak enthalten und aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 Atom Wasser bestehen.

Das Zinkoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zink	80,26 . .	1
Sauerstoff . .	19,74 . .	1

Atomgewicht: 506,591 = ZnO oder $\dot{Z}n$. Das Hydrat enthält 18,05 Procent Wasser = $\dot{H}\dot{Z}n$.

3. *Zinksuperoxyd.* Nach Thénard bildet es sich, wenn gallertartiges Zinkoxydhydrat mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die ihr 7- bis 8faches Volumen Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muss im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie beim Superoxyd des Kupfers. Das Zinksuperoxyd ist weifs, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt in's Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zinkoxyd auf und bilden wieder Wasserstoffsuperoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Zinksulfuret. Die Existenz eines Schwefelzinks wurde früher lange bestritten, von mehreren Chemikern sogar gänzlich geleugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, dass die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, dass man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne dass sie auf einander wirken, und theils darin, dass die gewöhnlichen Charaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, dass sich beide Körper verbinden können, aber unter einer so heftigen Entwickelung von Wärme, dass die Masse explodirt. Ein Gemenge von Zinkspähnen und Zinnober, welches in einer Retorte rasch und stark erhitzt wurde, sah ich mit einer ähnlichen Heftigkeit, wie brennbare Körper mit Salpeter, detoniren; das Quecksilber wurde dabei abgeschieden und destillirte über. Bei einer niedrigeren Temperatur sublimirt der gröfsere Theil des Zinnobers unverändert ab. Erhitzt man ein Gemenge von Zinkspänen mit Fünffach-Schwefelkalium, so detonirt das Zink mit einer explosionsartigen Heftigkeit. Auch durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, oder von wasserfreiem schwefelsauren Zinkoxyd mit Kohle oder durch gelindes Erhitzen von Zinkoxyd in Schwefelwasserstoffgas erhält man Schwefelzink.

Das künstlich dargestellte Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches von concentrirter Chlor-

wasserstoffsäure nur sehr langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Nach Berthier wird es von einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser ohne Gasentwickelung aufgenommen. Bei sehr hoher Temperatur ist es in verschlossenen Gefäfsen schmelzbar.

Das Schwefelzink kommt natürlich vor und wird in der Mineralogie Blende genannt. Nächst dem Galmei ist es das häufigste Zinkerz. Die Blende ist gewöhnlich krystallisirt, in Formen des regulären Systems. In ganz reinem Zustande sind die Krystalle blass schwefelgelb und durchsichtig; gewöhnlicher sind sie braun oder schwarz. Ihr spec. Gewicht ist 4. Bei hüttenmännischen Arbeiten setzt sich bisweilen in den Rauchfängen künstlich gebildetes Schwefelzink in blättrig krystallinischen Massen ab, welches von der krystallisirten Blende nicht zu unterscheiden ist. Die Blende wird durch Rösten nur langsam oxydirt, und von anderen Säuren, als Königswasser, wenig angegriffen.

Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlasste zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Grofsen zu reinigen. Dieses geschah so, dass man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spatel ein Gemenge von Schwefel mit Fett einmengte, wodurch man Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel zu verbinden beabsichtigte, ohne das Zink dabei anzugreifen.

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelzink, wenn man durch eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Die Essigsäure jedoch macht hiervon eine Ausnahme, indem essigsaures Zinkoxyd vollständig zersetzt wird. Auf nassem Wege wird das Zinksulfuret ferner erhalten, wenn man eine Lösung von Zinkoxyd in einem alkalischen Lösungsmittel durch Schwefelwasserstoffgas niederschlägt, oder wenn man eine Lösung von einem Zinkoxydsalz mit einem Alkalisulfhydrat fällt. Der Niederschlag ist weifs und giebt, wenn man ihn in einem Destillationsgefäfse erhitzt, ein wenig Wasser ab, während er blassgelb wird. Es ist unentschieden, ob sich dieses Wasser damit chemisch verbunden befindet. Leitet man, nach Schindler,

Schwefelwasserstoffgas längere Zeit äufserst langsam durch ein aufgelöstes Zinkoxydsalz, so bildet sich eine blättrig krystallinische Masse, welche aus 1 Atom Schwefelzink und 1 Atom Wasser bestehen soll. Das Schwefelzink löst sich schwierig und nur unter Beihülfe von Wärme in starker Salzsäure auf. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Zink	66,9 . .	1
Schwefel . . .	33,1 . .	1

Atomgewicht: 607,756 = ZnS oder $\acute{Z}n$.

Das Zinksulfuret ist eine starke Schwefelbase. Nach Berthier verbindet es sich im Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Aus einem Gemenge von 6 Thln. gepulverter Blende, $5\frac{1}{3}$ Thln. kohlensaurem Kalk und 1 Thl. Kohlenpulver erhält man beim Erhitzen in einem geeigneten Gefäfse das Zink reducirt.

Es ist unbekannt, ob die Niederschläge, welche durch Fällung der Lösungen von Zinkoxydsalzen mit höheren Schwefelungsstufen der Alkalien entstehen, entsprechende Zinksulfurete enthalten, oder ob sie blofse Gemenge von Schwefel mit Zinksulfuret sind. Das erstere ist wahrscheinlicher.

Nach Kersten bildet sich bei einem gewissen Schmelzprocess zu Freiberg eine blättrig oder nadelförmig, in Formen des regulären Systems krystallisirte schwefelgelbe Verbindung, die aus 1 Atom Zinkoxyd und 4 At. Schwefelzink, $\dot{Z}n + 4\acute{Z}n$, bestehen soll.

Phosphorzink. Es wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Eine sublimirte, silberweifse, im Bruch glasige, metallisch-glänzende Masse, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Thln. Zinkoxyd, 6 Thln. Phosphorsäure und 1 Thl. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, hielt man für Phosphor-Zinkoxyd. Da man es auch erhält, wenn 2 Thle. Zink und 1 Thl. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes Phosphorzink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist. Nach H. Rose erhält man Phosphorzink in Gestalt eines schwarzen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen

Pulvers, wenn Chlorzink in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Die Zersetzung geht nur langsam vor sich, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäuregas.

In welchem Grade das Zink mit *Kohlenstoff* verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefäfsen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurücklässt. — Man behauptet, Zink könne sich in Wasserstoffgas auflösen; aber es ist wahrscheinlich, dass das, was man für Zink hielt, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

Borstickstoffzink wird nach Balmain erhalten, wenn man ein Gemenge von 1 Theil wasserfreier Borsäure mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Cyanzink in einem mit Kohlenpulver inwendig ausgestrichenen Tiegel lange Zeit der Weifsglühhitze aussetzt, dann die erhaltene Masse mit Salpetersäure digerirt, auswäscht und trocknet. Es ist ein weifser pulverförmiger Körper, der mit einer ungewöhnlichen Kraft dem Einfluss von Reagentien widersteht. Es ist unlöslich in Königswasser und in Lösungen von concentrirten kaustischen Alkalien, kann roth geglüht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden, in Wasserstoffgas, Chlorgas, in den Dämpfen von Quecksilberchlorid und von Kalium. Es schmilzt nicht vor dem Löthrohre, färbt aber die Flamme grün. Hält man es in den Rand der Flamme einer Spirituslampe, so zeigt es eine leuchtende blaue Phosphorescenz, und auf geschmolzenes chlorsaures Kali geworfen, brennt es mit einem schwach blauen Schein ab. Durch Erhitzen mit Chlorblei und Chlorsilber wird es zersetzt, man erhält Chlorzink, während die Borstickstoff-Verbindungen dieser Metalle zurückbleiben. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es langsam und unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt.

Zinklegirungen. Das Zink lässt sich mit *Kalium* und *Natrium* leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth.

Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selen und Zink in Destillationsgefäfsen zusammen

erhitzt, so breitet sich das Selen über die Oberfläche des Zinks aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und lässt das Zink, mit einem citrongelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefäfses überzieht sich mit einem citrongelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das Selen bleibt, in Form eines rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird.

Zink und *Tellur* verbinden sich unter heftiger Wärmeentwickelung, die Verbindung ist grau, metallglänzend, porös, im Bruch krystallinisch, schwer schmelzbar, in verdünnter Schwefelsäure und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unlöslich.

Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit *Arsenik.* Diese ist grau und spröde. Mit *Antimon* giebt es eine ähnliche Verbindung.

Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen.

Mit *Quecksilber* verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Thl. Zink mit 2 Thln. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Thl. Zink, 1 Thl. Zinn und 2 bis 3 Thln. Quecksilber wird zum Bestreichen der Reibezeuge an Elektrisirmaschinen angewendet.

Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung nicht immer durch unmittelbare Zusammenschmelzung beider Metalle, sondern besonders früher auch dadurch, dass Kupfer unter einem Gemenge von Kohle und Galmei erhitzt wird, wobei das Zink reducirt, in Gas verwandelt und von dem Kupfer absorbirt wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, dass Zink und Kupfer unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muss, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert werden, wenn sie die Schmelzhitze des Kupfers erreichen. Instrumentenmacher behaupten, dass das

auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Thle. Kupfer auf 1 Thl. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kommt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr $1/_{10}$ gröfser, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weifs, weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird, als das Zink, welches zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich, umgekehrt, das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Theil des ersteren und 4 Thle. des letzteren, geben eine tiefer gelbe Metallmischung, die dem Golde ähnlich ist und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, selbst in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von etwas Gussstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verwandeln, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, dass 1 Thl. Zink und 12 Thle. Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure gereinigt worden ist, eingetaucht. Es lässt sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Processes zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird.

Eine Mischung von 16 Thln. Kupfer, 1 Thl. Zink und 7 Thln. Platin soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16karätigen Golde so ähnlich ist, dass es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen und zu feinem Drahte gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber $1/_{2000}$ Eisen be-

nimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platin, unter einer Bedeckung von Kohlenpulver und mit Borax als Fluss, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer genommen, und das Zink zugesetzt, wobei man die Masse umrührt.

Zink vermehrt die Härte des *Bleies* und macht es geeigneter, Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so grofs als die des Bleies ist.

Zink und *Zinn* geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Zink und Zinn bei + 204°. Die Verbindung, welche keinen Ausscheidungspunkt hat, besteht aus 1 Atom Zink und 6 At. Zinn. Wird eins dieser Metalle in einem anderen Verhältnisse zugesetzt, so entsteht sogleich ein Ausscheidungspunkt, welcher um so höher liegt, je mehr von einem der Metalle zugesetzt wird. — Zink soll in dem Pewter der Engländer enthalten sein.

Zink und *Wismuth* hat man nicht mit einander verbinden können.

Schon bei der Lehre von den Metalllegirungen im Allgemeinen habe ich die Versuche der Gebrüder Svanberg über Legirungen von Zinn, Blei und Zink angeführt, welche, gleich den aus zwei Metallen bestehenden Gemischen bei Rudberg's Versuchen, einen unveränderlichen Erstarrungspunkt, und je nach ungleichen Proportionen im Gemische, veränderliche Ausscheidungspunkte haben. Der unveränderliche Erstarrungspunkt ist + 168°; er gehört einer Verbindung von 1 Atom Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, die man sich nach der Formel $ZnSn^3 + 2PbSn^3$ zusammengepaart denken kann.

Das Zink vereinigt sich schwierig mit dem *Eisen* in der Art, dass sich beide in einigermafsen gleichen Quantitäten verbinden; aber schmelzendes Zink löst leicht eine kleine Menge Eisen auf, weshalb alles im Handel vorkommende Zink eisenhaltig ist. Selbst destillirtes Zink, wenn man es mit einem

Eisen aus dem Retortenhalse ablöst, wird dadurch eisenhaltig. Solches eisenhaltige Zink wird, nach der Beobachtung von A. de la Rive, in verdünnten Säuren vielmal rascher als ein eisenfreies Zink aufgelöst. Runge hat gezeigt, dass dabei das Eisen so ausgezeichnet dazu beitrage, das Zink zur Auflösung zu disponiren, dass, wenn in einer Lösung von kaustischem Kali ein Stück Eisen in leitende Berührung mit Zink gesetzt wird, dieses sich ungefähr 12mal rascher auflöst, als wenn es unter gleichen Umständen mit Platin in Berührung gesetzt ist. — In den eisernen Gefäfsen, welche auf den Zinkhütten zum Zusammenschmelzen und nachherigen Giefsen des überdestillirten Zinks in Tafelform gebraucht werden, bilden sich warzenförmige Auswüchse, die viel schwerer schmelzbar sind als Zink, und, nach Berthier, aus 94,76 Thln. Zink, 5,00 Thln. Eisen und 0,24 Thln. Kohle bestehen. A. Erdmann analysirte feine nadelförmige Krystalle, die von einem Stück destillirten Zinks abgefallen waren, nachdem es in Wasser auf geschmolzenem Chlorsilber gelegen und dieses reducirt hatte. Diese Krystalle bestanden aus 93,193 Procent Zink, 6,524 Proc. Eisen und 0,283 Proc. Blei. Sie enthielten auf 1 Atom Eisen ungefähr 12 Atome Zink. — Auf die Verbindung des Zinks mit Eisen komme ich bei letzterem zurück.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke, wie Blei- oder Kupferbleche angewandt. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefäfsen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des Zinks, sowohl äufserlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende, antispasmodische Mittel von grofser Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverläfsiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird, nach Umständen, in Dosen von 15 bis 60 Gran gegeben. Aeufserlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknender, stärkender und zusammenziehender Mittel.

15. Nickel. (*Niccolum.*)

Das Nickel ist eins der weniger verbreiteten Metalle. Seine Verbindung mit Arsenik, der sogenannte Kupfernickel, ist das am häufigsten vorkommende Nickel-Mineral. Selten findet es sich in Verbindung mit Schwefel oder als arseniksaures Nickeloxyd. In Schweden kommt es bei Klefva in Alsluda Kirchspiel in Småland in einem mächtigen Lager von Magnetkies vor, mit dem es in Gestalt von Schwefelnickel verbunden ist, so dass der Nickelgehalt darin ungefähr 3 Procent beträgt. Aufserdem macht es einen höchst selten fehlenden Bestandtheil im Meteoreisen aus. Die kupferartige Farbe, welche das Arseniknickel besitzt, und die dadurch veranlassten, aber ungünstig ausgefallenen Versuche, daraus Kupfer zu gewinnen, sollen zu dem Namen Kupfernickel, den ihm die deutschen Bergleute gaben, Veranlassung gegeben haben. Im Jahre 1751 entdeckte der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt, dass der Kupfernickel ein eigenthümliches Metall enthalte, welches er Nickel nannte, welche Entdeckung später durch Bergman's vielfache und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Erst in neuerer Zeit hat man angefangen, dieses Metall aus seinem Erze fabrikmäfsig darzustellen. Seine Darstellung ist aber mehr der Gegenstand einer chemischen Fabrik, als eines metallurgischen Processes. Man hat dazu eine Menge Vorschriften gegeben, von denen die meisten nur unvollkommen dem Zwecke entsprechen. Die Darstellung von reinem Nickel zerfällt in zwei Abschnitte: *a*) in die Abscheidung des Arseniks, und *b*) in die Entfernung der basischen Metalle, unter denen namentlich sein beständiger Begleiter, das Kobalt, nur schwierig vollkommen abzuscheiden ist.

Als Material zur Gewinnung des Nickels nimmt man entweder Kupfernickel, der besonders von Schneeberg in Sachsen und Riechelsdorf in Hessen erhalten wird, oder ein auf den Blaufarbewerken fallendes Hüttenproduct, die sogenannte Kobaltspeise, welche, gleich dem Kupfernickel, aus Arsenik und Nickel besteht, und wie dieser, mehrere andere Metalle zufällig beigemischt enthält. Das gepulverte Erz wird geröstet, zuerst allein, alsdann mit Zusatz von Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Koh-

lenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrerlei Art geschehen. Ich werde die verschiedenen Methoden hier anführen, weil in einem Falle die eine, und im andern die andere besser passt.

1. Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in die Auflösung aufgenommen. Durch Verjagen der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also arsenikfreies Chlornickel auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so dass kein Eisen dem aufgelösten Salze folgt, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und davon um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat.

2. Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so, dass der Ueberschuss der Schwefelsäure abdampfen kann. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Proust's und Richter's Versuchen keine Spur von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Um das zeitraubende und der Gesundheit nachtheilige Rösten zu vermeiden, hat Thomson vorgeschlagen, das Nickelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arseniks, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arseniger Säure anschiefst. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor, aber man muss dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen.

3. Das geröstete Erz wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weifsen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte, statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weifsen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickeloxyd nieder, und dann muss mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste Eisenoxyd niedergeschlagen ist, wird die letzte Portion durch Kochen der Flüssigkeit als basisches salpetersaures Eisenoxyd abgeschieden. Diese Methode ist im Wesentlichen von Berthier vorgeschrieben worden.

4. Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, und darauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange sich etwas niederschlägt, zugetropft, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschuss von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, dass das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der durch freie Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird.

5. Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Chlorgas langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bildet sich Chlorarsenik (und Chlorschwefel, wenn das Erz auch Schwefel enthält). Diese destilliren über, während arsenikfreie Verbindungen von Chlor mit Nickel, Eisen, Kobalt u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei analytischen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird.

6. Eine sichere, weniger kostbare und leichter zu bewerkstelligende Methode ist von Wöhler gefunden worden. Man vermischt das ungeröstete und fein gepulverte Erz mit dreimal so viel Pottasche und eben so viel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel, anfangs nur gelinde, damit die Masse nicht übersteige, und zuletzt bis zum Rothglühen, so, dass sie schmilzt. Die erkaltete Masse wird dann zerschlagen und in Wasser gebracht, welches die Hepar mit allem Arsenik auszieht und ein metallglänzendes, krystallinisches Pulver zurücklässt, welches vollkommen arsenikfreies Schwefelnickel ist. Nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es noch mehrere Male mit frischem, am besten mit heifsem Wasser gewaschen, bis endlich das zuletzt abgegossene Wasser nicht mehr hepatisch reagirt. Es ist dabei gar nicht nöthig, das Metallpulver auf ein Filtrum zu bringen, weil es sich wegen seiner Schwere schnell absetzt und so in dem Gefäfse selbst leicht ausgewaschen werden kann. Es ist zu bemerken, dass die Masse nicht zu stark erhitzt werden darf, weil sonst das Schwefelnickel zu blättrigen Klumpen zusammensintert, welche etwas von der arsenikhaltigen Hepar mechanisch eingeschlossen enthalten können, und dann schwieriger auszuwaschen sind. Das erhaltene Schwefelnickel löst man in Salpetersäure oder, was wohlfeiler ist, in Schwefelsäure auf, welcher man nach und nach kleine Portionen Scheidewasser zusetzt. Dieses Verfahren beruht darauf, dass Kalium, Nickel und Arsenik in Schwefelverbindungen verwandelt werden, und dass sich alles gebildete Arseniksulfid mit der stärksten Base, dem Schwefelkalium, zu einem in Wasser leicht löslichen Schwefelsalz (Kalium-Sulfarseniat) verbindet, während alles Schwefelnickel aus der geschmolzenen Masse ausgeschieden wird und beim Auflösen derselben in Wasser ungelöst zurückbleibt.

7. Liebig röstet sorgfältig das Nickelerz und vermischt es darauf in einem bleiernen Kessel mit dem halben Gewicht Flussspath und dem 3- bis $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht Schwefelsäure. Hierbei bildet sich ein flüchtiges Fluorarsenik, welches unter einem gut ziehenden Rauchfang ausgetrieben wird, und zwar unter beständigem Umrühren der Masse, damit sie sich nicht am Boden festsetze. Wenn kein Fluorarsenik mehr abraucht, wird die Masse in einem Tiegel bis zur Austreibung aller über-

schüssigen Schwefelsäure erhitzt, und alsdann das Nickelsalz in Wasser aufgelöst.

Nachdem man nun auf die eine oder andere Weise eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man zuerst das Eisen ab. Ist dasselbe als Eisenoxyd darin enthalten, so schlägt man dieses im Kochen mit kohlensaurem Kali nieder, welches man nach und nach zusetzt; es entsteht dabei ein starkes Aufbrausen und es schlägt sich ein basisches Eisenoxydsalz nieder, ehe noch alle freie Säure in der Flüssigkeit gesättigt worden ist. Ist aber das Eisen als Oxydulsalz in der Auflösung enthalten, so muss dieses durch Kochen mit zugesetztem Salpeter und Schwefelsäure völlig in Oxyd verwandelt werden, worauf es wie oben ausgefällt wird. Alsdann wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen wird. Nach Abscheidung des Schwefelkupfers hat man endlich nur noch Nickeloxyd und Kobaltoxyd in der Auflösung. Zur Abscheidung und Trennung dieser Oxyde hat man drei Methoden, die eine von Philips, die andere von Laugier, und die dritte von Berthier.

a) Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man grofse Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, dass die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die anfangs niedergeschlagenen Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäfs gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, worauf das Gefäfs zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach gröfserem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen, die Masse auf das Filtrum genommen und mit kochendem Wasser gewaschen. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine grofse Neigung, in Sesquioxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; deswegen

muss man sich des luftfreien Wassers bedienen. Wendet man ein lufthaltiges Wasser an, so fällt nebst dem Nickeloxydhydrat ein grünes Hydrat von Kobaltsesquioxyd und Nickeloxyd verbunden nieder, welches dem Nickeloxydhydrat so ähnlich ist, dass sich dessen Gegenwart nicht durch die Farbe verräth. Die Auflösung muss auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht höher oxydirt wird. Zum Beweis, dass das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, dass es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobaltsesquioxyd ist, von welchem die Auflösung in der Säure durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu sehr vorwaltet, in welchem Falle das Kobaltsuperoxyd nach einer Weile verschwindet.

b) Laugier's Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen.

c) Berthier's Methode besteht darin, dass man Nickeloxyd und Kobaltoxyd zusammen mit kaustischem Kali fällt, dann auswäscht, und noch feucht mit Wasser anrührt, in welches man dann einen Strom Chlorgas leitet. Das Kobaltoxyd verwandelt sich in Sesquioxyd, es entsteht Chlornickel, welches sich auflöst, und zugleich chlorsaures Nickeloxyd, wenn die Menge des Kobaltoxyds unzureichend ist, allen Sauerstoff des Nickeloxyds aufzunehmen. War in dem Gemenge das Nickeloxyd vorherrschend, so ist das Kobaltsesquioxyd frei von Nickel; war dagegen das Kobaltoxyd überwiegend, so enthält das Sesquioxyd nachher zugleich etwas Nickelsesquioxyd.

Aus der Auflösung wird das kobaltfreie Nickeloxyd durch reines oder kohlensaures Alkali gefällt. Will man es zur Darstellung von metallischem Nickel gebrauchen, so digerirt man es mit aufgelöster Oxalsäure, trocknet das erhaltene unauflösliche oxalsaure Nickeloxyd, und glüht es in einem bedeckten Tiegel gelinde, wobei die Oxalsäure, unter Bildung von Kohlensäure, das Oxyd zu Metall reducirt, welches als eine schwammige Masse zurückbleibt. Um das Metall geschmolzen zu erhalten, wird es, unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver, in einem lutirten Tiegel vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Vereinigung des Metallpulvers als Fluss dient.

Richter glaubte gefunden zu haben, das Nickel könne, ohne Zusatz eines brennbaren Körpers, durch blofse Einwirkung einer höheren Temperatur reducirt werden; er erhielt es in der That so reducirt, als er in einem offenen Tiegel Nickeloxyd dem Porzellanofen-Feuer aussetzte, wobei ein Theil des Metalls reducirt und zusammengeflossen erhalten wurde, der übrige Theil des Oxyds aber mit der Masse des Tiegels Schlacke bildete. Liebig und Wöhler haben nachher gezeigt, dass diese Reduction nur eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases und im Allgemeinen der unverbrannten gasförmigen Stoffe aus dem Holze ist, welche in der Luft des glühenden Porzellanofens enthalten sind, und dass keine Reduction stattfindet, wenn man die Einwirkung jener Stoffe auf das Oxyd verhindert.

Nicht allein durch Kohle, sondern auch durch Wasserstoffgas ist das Nickeloxyd sehr leicht reducirbar. Wenn die letztere Reduction bei Weifsglühhitze geschieht, so bildet das reducirte Metall eine graue, schwach zusammengesinterte Masse; geschieht sie aber bei einer Temperatur, die kaum zum anfangenden Glühen geht, so hat das reducirte Metall, nach dem Erkalten im Wasserstoffgase, die Eigenschaft, sich zu entzünden und zu Nickeloxyd zu verbrennen, so wie es in die Luft gebracht wird. Eine geringe Einmengung irgend einer der eigentlichen Erden, die mit dem Nickeloxyd zugleich gefällt worden ist, bewirkt, dass auch das bei Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel sich an der Luft entzündet. (Siehe unten die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas.)

Das geschmolzene Nickel, wenn es kobaltfrei ist, hat eine fast silberweifse Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als rothglühend vollkommen geschmeidig, so, dass man es in dünne Bleche von $1/_{100}$ Zoll Dicke ausgewalzt, und zu Draht von $1/_{50}$ Zoll Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig wie Mangan. Seine specif. Wärme ist nach Regnault = 0,10863, nach Dulong und Petit = 0,1035. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und das des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls = 8,38, und nach dem Ausschmieden = 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und behält angenommenen Magnetismus, so, dass es zu Compassen angewandt

werden kann. Durch höhere Temperatur verliert es leicht seine Polarität; nach Pouillet sind dazu nur + 350° nöthig.

Bei einer sehr hohen Temperatur lässt sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, dass ein Nickeldraht, an dessen Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strome von Sauerstoffgas entzündete und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldraht mit Eisendraht in Sauerstoffgas zusammen verbrannt.

Das Nickel wird zwar in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und Königswasser bringt es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Die Auflösungen des Nickels sind grün.

Das Atom des Nickels wiegt 369,765 und wird mit Ni bezeichnet.

Nickeloxyde. Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel habe. Mit Genauigkeit kennt man ein Oxyd und zwei Superoxyde.

1. *Nickeloxyd.* Es wird erhalten, wenn das Metall in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, und das Oxyd durch Alkali niedergeschlagen, und nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht wird. Ferner erhält man es durch Glühen von salpetersaurem Nickeloxyd, oder durch Oxydation von Nickel mit schmelzendem Salpeter. Es hat eine dunkele, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, ist aber in kaustischem Kali und Natron unlöslich. Wird es aus der Auflösung eines Nickelsalzes durch überschüssig zugesetztes kaustisches Kali niedergeschlagen, so scheidet es sich in Gestalt eines voluminösen, apfelgrünen Niederschlages ab, welcher *Nickeloxydhydrat* ist. Um es alkalifrei zu erhalten, muss es mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen werden. Nach Tupputi soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst, und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Im Nickeloxyd-

hydrat enthalten Oxyd und Wasser gleich viel Sauerstoff, d. h. es enthält ein Atom von jedem, $\dot{Ni}\dot{H}$.

Das Nickeloxyd hat eine grofse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus dieser Auflösung von kaustischem Kali, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn eine Auflösung in einer Säure, die zugleich ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüssigem kaustischen Ammoniak versetzt wird, so lässt das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unaufgelöst, welche durch Verbindung mit dem andern Oxyd, oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak nicht auflöslichen Körpern zu scheiden. Alle schwächeren Basen als das Nickeloxyd, z. B. Thonerde und Eisenoxyd, verhalten sich zu demselben wie Säuren und halten eine geringe Menge davon zurück, dagegen verhält sich das Nickeloxyd zn stärkeren Basen wie eine Säure, und wird also von ihnen in weit gröfserer Menge zurückgehalten, wenn man versucht, es mit Ammoniak auszuscheiden. Die Verbindung von Nickeloxyd mit Kali wird im Waschen zersetzt, wobei das Alkali abgeschieden wird und das Hydrat zurückbleibt. Man scheidet das Ammoniak durch Abdampfen. Die alkalischen Erden werden durch Fällung mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak abgeschieden; aber die Talkerde lässt sich auf diese Art nicht trennen. Sie kann nur durch Fällung des Oxyds mit Ammonium-Sulfhydrat abgeschieden werden, wobei das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel durch einige Tropfen Essig zersetzt wird. Das Nickel wird dann als Schwefelnickel niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt in der Auflösung zurück. Von den bereits beschriebenen Metalloxyden können die meisten durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welcher in die gemeinschaftliche Auflösung geleitet wird, abgeschieden werden. Die übrigen werden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali, und durch Auflösen des Niederschlages in kaustischem Ammoniak, abgeschieden. Das Zinkoxyd allein macht hiervon eine Ausnahme, weil es dasselbe Auflösungs- und Fällungsmittel wie das Nickeloxyd hat. Man scheidet den gröfsten Theil des Zinkoxyds durch Auflösung desselben in kaustischem Kali ab;

aber vollständig wird die Trennung nur dadurch, dass das zinkhaltige Nickeloxyd mit reinem Zucker gemengt und das Gemenge in einem Porzellantiegel verkohlt wird, den man dann mit seinem Deckel versieht und in einen andern bedeckten Tiegel einsetzt, worin er eine Stunde lang weifsglühend erhalten wird. Die Oxyde werden reducirt, das Zink verflüchtigt sich, während ein mit Kohle übersättigtes Nickel zurückbleibt, welches man dann in Salpetersäure auflöst, die Lösung von der zurückgebliebenen Kohle abfiltrirt und in Nickeloxyd verwandelt. Das Nickeloxyd lässt sich mit Glas und Flüssen zusammenschmelzen, welchen es eine Hyazinthfarbe giebt, die in der Hitze dunkel ist, aber bei dem Abkühlen heller wird.

Das Nickeloxyd besteht nach Rothoff's Versuchen aus:

	Procente.	Atome.
Nickel	78,71	1
Sauerstoff	21,29	1

Atomgewicht: 469,675 = NiO oder $\dot{Ni}$.

2. *Nickelsesquioxyd*. Es wird erhalten, wenn salpetersaures Nickeloxyd bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, zersetzt wird, oder auch, wenn das Hydrat des Oxyds oder ein aufgelöstes Nickelsalz mit einer Auflösung eines chlorigsauren Salzes digerirt wird. Das Sesquioxyd ist schwarz. Es zersetzt sich und entbindet Sauerstoffgas sowohl in der Glühhitze, als wenn es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure übergossen und digerirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Chlorgas, und durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, unter Entwickelung von Stickgas, wobei es zu Oxyd reducirt wird, aufgelöst. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Nickel	71,86	2
Sauerstoff	28,14	3

Atomgewicht: 1039,35 = NiO^3 oder $\dddot{\overline{Ni}}$.

Schlägt man eine Auflösung von einem Nickelsalze mit einem Gemenge von kaustischem und chlorigsaurem Natron nieder, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der nach Winckelblech das Sesquioxydhydrat ist. Uebergiefst man ihn mit kaustischem Ammoniak, so löst er sich unter Entwickelung von Stickgas auf, und die Lösung, welche blau ist, ent-

hält Nickeloxyd in dem Ammoniak aufgelöst. Er besteht aus 75,491 Procent Nickelsesquioxyd und 24,509 Procent Wasser $= \dot{\text{Ħ}}\dddot{\text{N̶i}}$.

Das Sesquioxyd hat grofse Neigung, sich mit basischen Metalloxyden zu vereinigen. Mengt man Nickeloxydhydrat mit dem Hydrat von einem andern Metalloxyd in Wasser, und leitet Chlorgas hinein, so bekommt man eine Verbindung von Nickelsesquioxyd mit dem zugesetzten Metalloxyd, von dem sich ein Ueberschuss in der Flüssigkeit als Chlorür und chlorigsaures Salz auflöst. War das zugesetzte Oxyd Zinkoxyd, so wird dieses nachher nicht durch kaustisches Alkali aus der Verbindung mit dem Sesquioxyd ausgezogen. Ist es aber nur Nickeloxyd allein, so löst sich dieses völlig auf als Nickelchlorür und unterchlorigsaures oder chlorigsaures Nickeloxyd.

3. *Nickelsuperoxyd.* Man erhält es, nach Thénard, wenn Nickeloxydhydrat, unter den bei den Superoxyden von Zink und Kupfer angegebenen Vorsichtsmafsregeln, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. Es ist schmutzig-hellgrün von Farbe, und gleicht, seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach, den genannten Superoxyden. Thénard sieht jedoch seine Existenz als noch nicht hinreichend bestätigt an. Es enthält Wasser.

Stickstoffnickel wird gebildet, nach Schrötter's Versuchen, wenn man Nickeloxyd bei + 260° einem Strome von Ammoniakgas aussetzt; seine Eigenschaften sind noch nicht beschrieben.

Schwefelnickel. Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht unter Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet. Schwefelnickel wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, oder wenn schwefelsaures Nickeloxyd mit Kohlenpulver reducirt wird, wodurch es jedoch, nach Berthier's Versuchen, ein wenig von seinem Schwefel verliert. Der Bildung des Schwefelnickels durch Schmelzen mit Kalihepar habe ich schon unter den Zersetzungs-Operationen des Arseniknickels erwähnt. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, und hat deshalb

den Namen Haarkies erhalten. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung eines neutralen Nickelsalzes einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch so lange Nickel gefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure bekommt. Aber aus einer Auflösung in Essigsäure wird es, nach Gay-Lussac, vollständig niedergeschlagen. Daher muss, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle aus Nickelauflösungen abscheiden will, ein Ueberschuss von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verhindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschuss eines Sulfhydrats wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Durch Schwefelwasserstoffgas das Nickel vom Arsenik zu befreien, geht nur sehr langsam, weil bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure sich ein Theil des Arseniks in Arseniksäure verwandelt, die nur sehr langsam von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, aber die Trennung geschieht rasch, wenn man die Lösung zuerst mit schwefliger Säure sättigt, durch welche die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt wird, und dann den Ueberschuss an schwefliger Säure durch Kochen austreibt. Dann wird das Arsenik leicht durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Das auf nassem Wege hervorgebrachte Schwefelnickel löst sich unter Beihülfe von Wärme in Salzsäure auf, indem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Ist Schwefelarsenik zugleich mit dem Schwefelnickel niedergeschlagen worden, so bleibt ein Schwefelsalz von beiden in der Säure ungelöst. Das Schwefelnickel besteht aus:

	Procente.	Atome.
Nickel	64,76 . .	1
Schwefel . . .	35,24 . .	1

Atomgewicht: 570,84 = NiS oder $\acute{Ni}$.

Arfvedson hat eine andere Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen lässt. Im Anfange der Operation bekommt man schwefligsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blassgelbe, metallische Masse, die bei einer erhöheten Temperatur leicht in Glasgefäſsen geschmolzen werden kann. Diese Verbindung un-

terscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit halb so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden. Dieses Nickelsubsulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Nickel	78,611 . .	2
Schwefel . . .	21,389 . .	1

Atomgewicht: 940,515 = $\bar{\mathrm{N}}\mathrm{iS}$ oder $\acute{\bar{\mathrm{N}}}\mathrm{i}$.

Höhere, aber noch nicht studirte Verbindungen werden erhalten, wenn man Nickelsalze mit Bi-, Tri- und höheren Sulfureten von Alkalien niederschlägt.

Phosphornickel. Das Nickel verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung ist weifs, hart, im Bruch faserig, und ziemlich leicht schmelzbar. Beim Glühen an offener Luft wird sie zersetzt. Nach H. Rose erhält man ein graues Phosphornickel, wenn Nickelchlorür in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. In Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. Seine Zusammensetzung ist $\mathrm{Ni}^3\bar{\mathrm{P}}$. Eine gleich zusammengesetzte, aber in ihrem Verhalten verschiedene Verbindung erhält man, wenn ein basisches phosphorsaures Nickeloxyd in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Es bildet sich leicht, ist schwarz, pulverförmig und zeigt keine Phosphorflamme vor dem Löthrohre.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Chlorwasserstoffsäure bleibt Graphit zurück, welcher dem Ansehen nach dem gewöhnlichen Graphit gleicht.

Nickellegirungen. Das Nickel verbindet sich leicht mit *Arsenik* und hält es selbst im strengsten Feuer zurück. Die Verbindung wird nicht vom Magnet gezogen. Im Mineralreich kommen zweierlei Verbindungen von Arsenik mit Nickel vor. Die mit dem geringsten Arsenikgehalt ist der Kupfernickel, welcher 2 At. Nickel und 1 Aeq. Arsenik enthält, $\mathrm{Ni}^2\bar{\mathrm{As}}$. Er hat eine gelbliche Kupferfarbe und starken Metallglanz. Zu Richelsdorff in Hessen findet er sich zuweilen auch krystallisirt. Das zweite Arseniknickel-Mineral, Arseniknickel genannt, ist weifs, und giebt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen metallisches Arsenik und Kupfernickel. Es besteht aus $\mathrm{Ni}\bar{\mathrm{As}}$. Aufserdem kommt bei Loos in Schweden eine Verbindung von

Arseniknickel mit Schwefelnickel vor, die Nickelglanz genannt wird. Sie enthält die Bestandtheile in solchen Quantitäten, dass ihre richtige Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel $NiS^2 + NiAs$ ausgedrückt werden kann. Bisweilen kommt in dieser Verbindung etwas Antimon vor, welches dann Atom für Atom das Arsenik ersetzt. — In der Kobaltspeise von den Blaufarbewerken findet man zuweilen sehr wohl ausgebildete Krystalle, welche, nach Wöhler, eine an Nickel reichere Arsenikverbindung sind, und aus 45,87 Proc. Nickel und 54,13 Proc. Arsenik, Ni^3As, bestehen. Sie sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starker Abstumpfung der Endspitzen, dass sie vierseitige Tafeln bilden. Ihre Farbe ist röthlich, aber bedeutend blässer als die des Kupfernickels. — Wenn das durch Fällung bereitete arseniksaure Nickeloxyd durch Kohlenpulver reducirt wird, so erhält man ein weifses, ungeschmeidiges, im Bruche feinkörniges und gar nicht magnetisches Metallkorn, worin das Nickel halb so viel Arsenik als im Kupfernickel enthält. Ein geringer Zusatz von Arsenik zum Nickel benimmt demselben nicht die Geschmeidigkeit und magnetische Kraft, aber macht es leichtflüssiger, wodurch man oft bei Löthrohrversuchen ein geschmeidiges und magnetisches Nickelkorn bekommt, obgleich das reine Metall vor dem Löthrohre nicht geschmolzen werden kann.

Mengt man pulverförmiges Nickel mit pulverisirtem *Antimon* zu gleichen Atomgewichten, so vereinigen sie sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu einer blassröthlich violetten Masse, die dem Kupfernickel sehr ähnlich ist. Sie kommt natürlich vor zu Andreasberg am Harz, und besteht aus Ni^2Sb. Durch eine gröfsere Quantität Antimon wird die Verbindung bleigrau.

Mit *Titan* kann Nickel zusammengeschmolzen werden. Mit *Quecksilber* vereinigt sich das Nickel nach Damour zu einem Amalgam, wenn man ein Nickeloxydsalz in kaustischem Ammoniak auflöst und die Lösung in einem verschlossenen Gefäfse mit einem Amalgam von 1 Thl. Zink und 6 Thln. Quecksilber digerirt wird. Das Zink fällt das Nickel aus und dieses vereinigt sich dann mit dem Quecksilber. Dabei wird ein wenig Wasserstoffgas entwickelt. Die Zersetzung geschieht langsam, und wenn die Flüssigkeit eine gewisse Menge Zink aufgenommen hat, so muss sie gegen eine neue Portion davon

gewechselt werden, und diese Erneuerung muss so oft geschehen, als die wieder aufgegossene Flüssigkeit noch Wasserstoffgas entwickelt. Man erhält ein hartes graues Amalgam, welches zu Pulver zerstofsen wird, worauf man es einige Augenblicke mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure kocht, um die letzte Spur von Zink daraus auszuziehen. Das Amalgam wird vom Magnet gezogen und oxydirt sich, wenn man es in offener Luft liegen lässt. Mit *Zink* giebt das Nickel eine weifse und spröde Masse, die einen Bestandtheil des Packfongs der Chinesen ausmacht. Die Verbindung von *Zinn* mit Nickel ist weifs und spröde, und kann bei einer sehr hohen Temperatur entzündet werden. Nickel und *Eisen* (siehe Eisen), so wie Nickel und *Kobalt*, lassen sich zusammenschmelzen. Aber nur wenige Legirungen des Nickels sind richtig bekannt, und mit vielen Metallen hat man nicht einmal versucht, es zusammenzuschmelzen.

Die wichtigste und fast einzige Anwendung, die man bis jetzt vom Nickel macht, ist zu einer Legirung, welche ursprünglich aus China abstammt und dort Packfong genannt wird. Sie besteht aus Kupfer, Nickel und Zink. Sie wird gegenwärtig, namentlich in Deutschland, unter dem Namen Argentan oder Neusilber, in grofser Quantität fabricirt und zu den verschiedenartigsten Gegenständen, namentlich zu Gabeln, Löffeln, Pferdegeschirr-Beschlägen, Leuchtern und dergl. verarbeitet. Das Argentan hat eine dem Silber sehr ähnliche, weifse Farbe, nimmt vortreffliche Politur an, ist geschmeidig und lässt sich zu Blech und Draht verarbeiten. Durch Abänderung der Bestandtheils-Verhältnisse werden verschiedene Arten von Argentan erhalten; im Allgemeinen ist es als ein Messing zu betrachten, dem $1/4$ seines Gewichts Nickel zugesetzt ist. Eins der gewöhnlicheren Verhältnisse, welches eine sehr weifse und geschmeidige Legirung giebt, ist 3 Thle. Kupfer, 1 Thl. Nickel und 1 Thl. Zink. — Auch Kupfer und Nickel allein geben, z. B. zu gleichen Theilen, oder selbst zu 2 Thln. Kupfer mit 1 Thl. Nickel, schöne weifse, sehr politurfähige und geschmeidige Gemische. — Wenn ich nicht irre, war Gahn der Erste, der entdeckte, dass die weifse Farbe des chinesischen Metallgemisches von der Gegenwart des Nickels herrührt. Als er in der Nähe von Fahlun nickelhaltigen Schwefelkies fand, gründete er darauf eine Packfong-Fabrik, die aber nicht mehr besteht.

Tupputi hat die Wirkung der Nickelsalze auf lebende Hunde versucht und hat gefunden, dass sie heftiges Erbrechen mit convulsivischen Anfällen erregen, jedoch ohne dass das Thier davon getödtet wurde. Dieses ist auch durch C. G. Gmelin's Versuche bestätigt geworden.

16. Kobalt. (*Cobaltum.*)

Gleich dem Nickel, findet sich das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsenik. Die gewöhnlichsten Kobalterze sind der Speiskobalt, welcher Arsenikkobalt ist, mehr oder weniger verunreinigt durch andere Metalle, und der Glanzkobalt, welcher eine Verbindung von Arsenikkobalt mit Schwefelkobalt ist. Nur sparsam findet es sich als Schwefelkobalt und als arseniksaures und schwefelsaures Kobaltoxyd. Auch macht es einen selten fehlenden Bestandtheil der Meteorsteine aus. Der Glanzkobalt aus der Grube von Tunaberg in Södermanland ist das geschätzteste Kobalterz.

Schon seit mehreren Jahrhunderten wurden die Kobalterze benutzt, um dem Glase eine blaue Farbe zu ertheilen. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll sie zuerst im Jahre 1540 dazu angewandt haben. Das Metall selbst wurde erst im Jahre 1733 von dem schwedischen Chemiker Brandt entdeckt. Mit dem Namen Kobolt, Cobolus, bezeichneten die abergläubischen Bergleute des Mittelalters einen bösen Berggeist, und hiermit scheint der Name Kobalt in der Art in Zusammenhang zu stehen, dass die Bergleute, wenn sie in den Gruben Kobalterze fanden, durch das versprechende Aeufsere dieser Erze in ihren Erwartungen getäuscht wurden. Es dauerte aber nicht lange, so wurde der Betrieb der Kobaltgruben, durch die häufige Verwendung der Erze zu Smalte und zum Bemalen von Porzellan und Glas, einer der gewinnvollsten.

Da man bis jetzt von dem metallischen Kobalt selbst noch keine Anwendung macht, so wird es auch nicht im Grofsen dargestellt; zu ihren Untersuchungen müssen es sich daher die Chemiker selbst reinigen und reduciren. Dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, ist aber eine umständliche Operation. Im Ganzen befolgt man hierbei dasselbe Verfahren, wie bei der Darstellung von reinem Nickel. Sowohl das Arsenik, als die anderen fremden Metalle, werden nach den für das

Nickel gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis zuletzt nur Kobalt und Nickel allein übrig sind, die so ohne Ausnahme einander begleiten, dass meines Wissens noch keins derselben gefunden worden ist, welches nicht wenigstens Spuren vom andern enthalten hätte. Die besten Verfahrungsarten sind die, welche Liebig und Wöhler angegeben haben.

Wöhler's Verfahren besteht darin, dass man das Arsenikkobalt, gleich wie das Arseniknickel, mit Kaliumhepar schmilzt und es so in Schwefelkobalt verwandelt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das Schwefelkobalt eine kleine Menge von Schwefelarsenik zurückbehält, welches sich erst durch erneuertes Schmelzen mit etwas schwefelsaurem Alkali und Kohle wegnehmen lässt, indem die Kohle das Salz in eine Schwefelbase ohne Ueberschuss an Schwefel verwandelt, von welcher der Arsenikgehalt vollkommen aufgenommen wird. Das ausgewaschene Schwefelkobalt wird geröstet, wodurch es in Chlorwasserstoffsäure oder concentrirter Schwefelsäure löslich wird, worauf Eisen- und Kupferoxyd wie beim Nickel abgeschieden werden.

Liebig's Methode ist folgende: das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Thl. der gerösteten Masse mit 3 Thln. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das feingeriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmälig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen, und so weiter fortgefahren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit $\frac{1}{10}$ Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, dass das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und

dass nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, dass nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kieselfreiem kohlensauren Kali vermischt, und so das Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, dass selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Dies hat theils darin seinen Grund, dass das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, dass geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu erlangen, so lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeise ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reinigungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Oxalsäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und die oxalsauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefäfse sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man giefst die klare Auflösung in ein anderes Gefäfs ab, worin sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man sie zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit, und kann nach schon gegebenen Vorschriften gereinigt werden. — Hat man sich hingegen der Methode von Philips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 660.),

so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei das Kobaltoxyd als ein braunes Pulver niederfällt.

Durch Reduction des Kobaltoxyds mit Kohlenpulver erhält man ein kohlehaltiges Metall; daher pflegt man, um diese Verunreinigung zu vermeiden, das Kobalt durch Glühen des oxalsauren Salzes zu reduciren, welches dabei in Kohlensäuregas und Metall zerfällt, und dieses dann unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver in einem verkitteten Tiegel bei starker Weifsglühhitze zusammenzuschmelzen. Auch durch Wasserstoffgas kann das Kobaltoxyd sehr leicht reducirt werden, und das so reducirte Metall wird eben so pyrophorisch wie unter denselben Umständen das Nickel, besonders wenn es z. B. Thonerde enthält.

Das Kobalt ist hell stahlgrau, polirt zieht es sich in's Weifse, wie polirtes Silber. Sein Bruch ist feinkörnig. In der Glühhitze hat es einen geringen Grad von Geschmeidigkeit. Es ist so schwer schmelzbar, wie reines Eisen, und lässt sich nicht verflüchtigen. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,10696, nach de la Rive und Marcet = 0,1172.

Sein eigenthümliches Gewicht wird verschieden angegeben: von Tassaert zu 8,538, von Lampadius zu 8,7. Ich selbst fand das spec. Gewicht eines gut geflossenen Stücks reinen Kobalts 8,5131. Wielander fand es bei einem, aus Tunaberger Kobalterz mit besonderer Sorgfalt gereinigten und gehörig geflossenen Kobaltregulus = 8,67998. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten, welche, nach Pouillet's Versuchen, selbst durch die intensivste Weifsglühhitze nicht vermindert oder zerstört wird. Nach einer Angabe von Faraday soll es im vollkommen eisenfreien Zustande gar nicht magnetisch sein. Ich habe dies nicht so gefunden und vermuthe, dass das von Faraday angewandte Kobalt nicht völlig von Arsenik befreit war, in welchem Falle es vollkommen unmagnetisch ist.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und

brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Die Auflösungen sind tief und schön roth.

Das Atomgewicht des Kobalts kommt mit dem des Nickels so nahe überein, dass die Abweichung vielleicht nur auf einem Beobachtungsfehler beruht. Sein Atom wiegt 368,991 und wird mit Co bezeichnet.

Kobaltoxyde. Vom Kobalt kennt man bis jetzt nur zwei Oxydationsstufen mit Sicherheit.

1. *Kobaltoxyd.* Es wird erhalten, sowohl wenn Kobalt in offener Luft stark geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder heifser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung durch kohlensaures Alkali gefällt wird. Das durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxyd ist aschgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so wird es nach und nach violett und bisweilen schmutzigroth. Nach Proust's Untersuchung ist dieser schmutzigrothe Niederschlag das *Kobaltoxydhydrat*; es giebt, wenn es in einer Retorte geglüht wird, Wasser, und lässt das Oxyd mit seiner aschgrauen Farbe zurück. Der blaue Niederschlag, welchen kaustisches Kali hervorbringt, ist nach Winckelblech ein basisches Salz, welches von verschiedenen Säuren einerlei Farbe aber häufig einen ungleichen Ueberschuss an Basis hat. Durch Sieden mit Kali wird der Rest von Säure daraus ausgezogen.

Das Kobaltoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine sehr schöne blaue Farbe, die aber bei Kerzenlicht violett und, bei grofser Verdünnung des Oxyds, selbst röthlich erscheint. Es giebt gewiss wenige färbende Stoffe, die eine solche Intensität besitzen, wie das Kobaltoxyd; die geringste Spur ist hinreichend, das Glas blau zu färben. Bei einem gröfsern Zusatz wird es schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem verschlossenen Gefäfse in Wasser auf, so bleibt das Oxyd als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so wird es stärker oxydirt, und man erhält

eine schwarze Masse, die, mit Manganoxyd gemischt, in der Emailmalerei als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem Rothglühen wird es wieder zu blauem Glase reducirt.

Mit den Alkalien und vielleicht auch mit den Erden verbindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es im Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Auflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Falle wird Oxyd, und im letztern Sesquioxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit rother Farbe aufgelöst. Diese Farbe ist ziemlich schön, wenn das Kobaltoxyd rein war; ist es aber nickelhaltig, so bekommt sie in demselben Grade einen schmutzigen Stich in's Purpurfarbene, der selbst bis in Schwarzbraun übergeht. Aus dieser Auflösung wird das Oxyd nicht durch kaustisches Kali niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, dass das Kobaltoxyd, gleich dem Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen in dem Grade Verwandtschaft habe, dass es daraus durch Ammoniak nicht vollkommen ausgezogen werden kann.

Unter diesen Verbindungen des Kobaltoxyds sind besonders die mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwürdig. Wenn *Talkerde* mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält sie eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dass man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und auf's Neue stark glüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwach roth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt. Lässt sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit *Thonerde* wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerdesalz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauflösung gemischt, mit Alkali niedergeschlagen und der Niederschlag alsdann gut ausgesüfst, getrocknet und stark geglüht wird. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer

höheren oder tieferen Farbe erhalten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch erhalten, wenn schon niedergeschlagene Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf die eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohre und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die keine Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man muss sich aber hüten, dass sie schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohre, wurde von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerslicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit *Zinkoxyd* bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz nimmt. Die geglühete Verbindung ist schön grün. Sie hat den Namen Rinmann's Grün erhalten, nach Rinmann, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist daher wenig in Gebrauch gekommen.

Das Kobaltoxyd besteht nach Rothoff aus:

	Procente.	Atome.
Kobalt . .	78,68 . .	1
Sauerstoff . .	21,32 . .	1

Atomgewicht: 468,991 = CoO oder $\dot{C}o$. Das Hydrat enthält 80,656 Procent Oxyd und 19,344 Procent Wasser = $\dot{H}\dot{C}o$. Die Verbindungen des Kobaltoxyds mit Säuren sind im Allgemeinen roth, wenn sie Wasser enthalten, und blau, wenn dieses daraus ausgetrieben ist.

2. *Kobaltsesquioxyd*, wird nach Winckelblech in wasserfreier Form erhalten, wenn man durch Wasserstoffgas in gelinder Wärme reducirtes Kobaltmetall der anfangenden Glühhitze aussetzt und darin so lange Zeit erhält, als es noch an Gewicht zunimmt, oder wenn man salpetersaures Kobaltoxyd in gelinder Hitze schmilzt, bis die Salpetersäure ausgetrieben und die Masse mit stahlgrauer Farbe erstarrt ist. Man zerreibt sie dann zu Pulver und glüht dies von Neuem, um die letzten Spuren von den Bestandtheilen der Salpetersäure zu entfernen.

Auf nassem Wege wird es in Gestalt von Hydrat erhalten, wenn man ein aufgelöstes Kobaltoxydsalz mit einem Gemenge von chlorigsaurem und kaustischem Kali niederschlägt, oder wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron digerirt wird. Nach dem Trocknen ist es eine zusammengebackene, schwarze Masse, die glasigen Bruch hat und ein umbrabraunes Pulver giebt. Das Wasser kann bei gelinder Hitze ausgetrieben werden, ohne dass das Sesquioxyd oder sein Pulver das Ansehen verändert. Es findet sich zuweilen als Mineral, als sogenannte Kobaltschwärze. Beim Glühen wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Wasser zersetzt, und hinterlässt, nach Hess, die folgende Verbindung von Oxyd und Sesquioxyd; bei starker Glühhitze wird es zu Oxyd. Schmilzt man Kobaltoxyd längere Zeit bei gelinder Hitze mit Kalihydrat, lässt die Masse langsam erkalten, und zieht sie alsdann mit Wasser aus, so erhält man, nach Becquerel's Angabe, das Sesquioxyd in quadratischen Tafeln krystallisirt.

Das Kobaltsesquioxyd hat Eigenschaften einer Salzbasis und kann mit Säuren vereinigt werden. Aber diese Verbindungen haben wenig Bestand, sie fangen bald an Sauerstoffgas zu entwickeln und hinterlassen dann ein Kobaltoxydsalz in der Auflösung. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen das Sesquioxydhydrat mit brauner Farbe auf; auch bildet Salzsäure damit ein in Wasser lösliches braunes Chlorid; aber Licht und Wärme veranlassen sogleich eine anfangende Zersetzung, indem Sauerstoffgas oder Chlorgas entwickelt wird. Oxalsäure löst es unter Entwickelung von Kohlensäuregas auf zu einem grünen Doppelsalz von Oxyd und Sesquioxyd. Acetylsäure ist sein bestes Lösungsmittel. Sie löst das Hydrat langsam, aber vollständig auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Sieden verträgt, ohne zersetzt zu werden, und welche so intensiv färbend ist, dass einige Tropfen davon einer ganzen Bouteille voll Wasser eine gelbe Farbe ertheilen. Setzt man sie dem Einflusse des Sonnenlichts aus, so wird sie rasch in Oxydsalz verwandelt. Aus der Lösung in Acetylsäure schlägt kaustisches Alkali wieder das Sesquioxydhydrat nieder. Phosphorsaures und arseniksaures Natron bilden damit braune Niederschläge. Dagegen wird das Sesquioxydhydrat durch Formylsäure, Tartrylsäure, Citronensäure, Traubensäure, u. s. w. zersetzt, worauf sich das Kobalt-

oxyd mit dem unzersetzten Theil der Säure vereinigt. Durch Ammoniak wird das Sesquioxydhydrat nicht verändert, aber durch oxalsaures Ammoniak wird es mit grüner Farbe und unter Entwickelung von Kohlensäure aufgelöst. Ueber die Vereinbarkeit des Kobaltsesquioxyds mit Basen haben wir keine Angaben; es ist inzwischen wahrscheinlich, dass es sich in dieser Beziehung dem Nickelsesquioxyd gleich verhält.

Winckelblech, der zuerst die Verhältnisse des Kobaltsesquioxyds erforschte, machte den Vorschlag, dasselbe Kobaltoxyd und die niedrigere Oxydationsstufe Kobaltoxydul zu nennen. Dieser Vorschlag ist consequent mit der bei der Benennung der Oxyde des Mangans und Eisens angewandten Nomenclatur; aber es ist immer bedenklich, den Namen eines wohlbekannten Körpers auf einen andern zu übertragen, und es würde dies auch eine ganz ähnliche Veränderung in der Nomenclatur der Nickeloxyde veranlassen. Da dies durch die hier angewandte Benennung vermieden wird, so habe ich diese vorgezogen. Mit der Gefahr vor grofsen Uebelständen, zu versuchen, eine Nomenclatur völlig consequent zu machen, die doch mit der Zeit eine totale Reform erfahren wird, habe ich nicht der Mühe werth gehalten.

Das Kobaltsesquioxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kobalt . . .	71,098 . .	2
Sauerstoff . .	28,912 . .	3

Atomgewicht: 1037,983 = $\bar{C}o\,O^3$ oder $\dddot{\bar{C}}o$. Das Hydrat besteht aus 75,466 Procent Sesquioxyd und 24,534 Proc. Wasser = $\dot{H}\dddot{\bar{C}}o$.

Verbindungen von Kobaltoxyd und Kobaltsesquioxyd. Wird das Sesquioxyd bis zum strengen Rothglühen erhitzt, so verliert es Sauerstoff und lässt nach Winckelblech ein sammetschwarzes Pulver zurück, worin 100 Theile Kobalt mit 32 Thln. Sauerstoff verbunden sind = $4\,\dot{C}o + \dddot{\bar{C}}o$. Erhält man dann dieses Pulver so lange im Braunglühen, bis es nicht mehr an Gewicht zunimmt, so nimmt es wieder Sauerstoff auf und bildet ein Oxyd, worin 100 Theile Kobalt mit 36,2 Thln. Sauerstoff verbunden sind = $\dot{C}o + \dddot{\bar{C}}o$. Dieses vereinigt sich mit Oxalsäure zu einem Salz von einer grünen Farbe, ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Nach dem Weifsglühen des Sesquioxyd-Oxyds bleibt nur Kobaltoxyd zurück.

Eine Verbindung der Art, die jedoch hinsichtlich der Proportionen ihrer Zusammensetzung nicht näher untersucht ist, entsteht, wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt wird; es färbt sich dabei allmälig schmutziggrün und behält auch diese Farbe nach dem Trocknen, wenn es vorher nicht erhitzt ward. Die blauen basischen Salze erleiden diese Veränderung schneller, als das Hydrat, welches durch rasches Trocknen meist unverändert erhalten werden kann, und nach dem Trocknen ganz unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird erhalten, wenn man in kaltes lufthaltiges Wasser, zu welchem man etwas kaustisches Kali gemischt hat, eine Kobaltlösung giefst; aber es entsteht nicht, wenn das Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit worden ist; es scheidet sich alsdann nur blaues basisches Salz aus.

Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefäfsen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löst sich ein Theil des Oxyds im Ammoniak auf, und ein anderer Theil wird als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löst sich das Oxyd nach und nach auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem Kobaltoxyd mit Ammoniumoxyd ist, von der man glaubte, dass sie auch eine Verbindung von Ammoniumoxyd mit einer Kobaltsäure enthalte. Man vermuthete lange die Existenz einer solchen Kobaltsäure analog der Eisensäure und Mangansäure; aber ungeachtet dieser Analogie ist es doch noch nicht geglückt, sie hervorzubringen. Wird Kobaltoxyd mit Salpeter oder mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali geschmolzen, so bildet sich kein kobaltsaures Salz, und es oxydirt sich dadurch nicht höher als bis zu Sesquioxyd.

Stickstoffkobalt kann nach Schrötter auf dieselbe Weise hervorgebracht werden, wie Stickstoffkupfer, aber die Eigenschaften desselben sind noch nicht beschrieben.

Schwefelkobalt. Mit dem Schwefel vereinigt sich das Kobalt unter Feuererscheinung, und das dabei entstehende *Sulfuret* geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Es ist graugelb, metallischglänzend und krystallinisch. Dieselbe Verbin-

dung erhält man, wenn Kobaltoxyd mit Schwefel oder mit Schwefel und Alkali geglüht wird. Im letzteren Falle hat es ein graphitähnliches Ansehen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuss von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab, die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsaurem Kobaltoxyd wird der gröfste Theil des Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit einem Sulfhydrat vermischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher im Fällungsmittel nicht aufgelöst wird. Durch Digestion mit Kalihydrat giebt das Kobaltsulfuret eine braune Auflösung. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kobalt	64,72 . .	1
Schwefel . . .	35,28 . .	1

Atomgewicht: 570,156 = CoS oder $\acute{Co}$.

Arfvedson hat gefunden, dass, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schwefligsaures Gas und Wasser, und die geglühete Masse hinterlässt eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxysulfuret zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts auf, welches nur von starker Chlorwasserstoffsäure und zwar langsam angegriffen wird. Das Oxysulfuret besteht aus 45,132 Procent Kobaltoxyd und 54,868 Proc. Kobaltsulfuret = $\dot{Co} + \acute{Co}$.

2. *Kobaltsesquisulfuret* wird erhalten, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von acetylsaurem Kobaltsesquioxyd leitet, oder noch besser, wenn das Sesquioxydhydrat bei gelinder, nicht zum Glühen gehender Hitze einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird. Es hat eine dunkelgraue Farbe. Es kommt als Mineral vor, und besteht aus:

	Procente.	Atome.
Kobalt	55 . .	2
Schwefel	45 . .	3

Atomgewicht: 1341,748 = Co^2S^3 oder $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Co}}$.

Eine Verbindung vom Sulfuret mit dem Sesquisulfuret wird nach Arfvedson erhalten, wenn man Kobaltoxysulfuret gelinde in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Es wird Wasser gebildet und ein wenig Schwefel aus dem Schwefelwasserstoffgase absorbirt, aber nicht so viel, als zur Verwandlung des Ganzen in Sesquisulfuret erforderlich ist. Es ist im Ansehen dem Sesquisulfuret ähnlich. Seine genaue Zusammensetzung ist noch nicht bestimmt.

3. *Kobaltbisulfuret.* Das Kobalt nimmt, nach Setterberg's Versuchen, noch mehr Schwefel auf, wenn kohlensaures Kobaltoxyd mit seinem 1½fachen Gewicht Schwefel genau vermischt und in einer Glasretorte langsam erhitzt wird, wobei sich kohlensaures und schwefligsaures Gas und Wasser entwickeln. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als noch Schwefel abdestillirt, aber mit der Vorsicht, dass die Hitze nie bis zum Glühen geht, wodurch die Verbindung zersetzt wird. Dieses so erhaltene Schwefelkobalt ist ein schwarzes, völlig glanzloses Pulver. Von Säuren wird es nicht angegriffen, mit Ausnahme der Salpetersäure und des Königswassers; auch wird es nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kalilauge etwas daraus ausziehen, so rührt dieses von einer Einmengung von Sulfuret her. Wird das Sesquisulfuret mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird ein Theil davon mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst und es bleibt das Bisulfuret zurück. Wird es, so frisch gebildet, wohl mit Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet, so wird es, wie das Schwefelplatin, während des Trocknens sauer, indem es sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxyd verwandelt. Es besteht, nach Setterberg's Analyse, aus:

	Procente.	Atome.
Kobalt . . .	47,847 . .	1
Schwefel . .	52,153 . .	2

Atomgewicht: 771,321 = CoS^2 oder $\overset{\prime\prime}{\text{Co}}$.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweifs, spröde und läuft in der Luft an. Es

soll 0,06 Phosphor enthalten. Nach H. Rose's Versuchen erhält man bestimmte Verbindungen, wenn Chlorkobalt in Phosphorwasserstoffgas, oder basisches phosphorsaures Kobaltoxyd in Wasserstoffgas erhitzt wird. Beide bestehen aus Co^3P, haben aber dieselben Verschiedenheiten, wie die entsprechenden Nickel-Verbindungen.

Kobaltlegirungen. Selen verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Kobalt leicht. Arsenikkobalt bildet das häufigste Kobalterz, den Speiskobalt. Derselbe ist theils derb, theils krystallisirt in zinnweifsen Würfeln und deren Abänderungen. Er ist CoAs und zuweilen auch Co^2As^3, und enthält gegen 74 Procent Arsenik. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen giebt er ein Sublimat von metallischem Arsenik und hinterlässt ein niedrigeres Arsenikkobalt, welches zu einer weifsen, spröden, durchaus nicht magnetischen Masse schmilzt. — Der Glanzkobalt, ein in röthlichsilberweifsen, stark glänzenden, ebenfalls zum regulären System gehörenden Krystallen vorkommendes Mineral, besteht aus Kobalt, Arsenik und Schwefel in solchen Proportionen, dass sie ein Atom von jedem ausmachen, und wahrscheinlich nach der Formel $CoS^2 + CoAs^2$ mit einander verbunden sind. In 100 Theilen enthält er 35,48 Kobalt, 45,19 Arsenik und 19,33 Schwefel. In dem natürlich vorkommenden Arsenikkobalt ist das Kobalt mehr oder weniger durch Eisen oder Nickel ersetzt. Besonders vermindert das Nickel den Werth der Kobalterze. Da es im Tunaberger Glanzkobalt fast gänzlich fehlt, so wird dieses Erz allen übrigen Kobalterzen vorgezogen.

Mit *Antimon* giebt Kobalt eine spröde Legirung.

Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon angeführt. Ein Amalgam von Kobalt und *Quecksilber* wird auf dieselbe Weise und nach derselben Methode erhalten, wie bei dem Nickelamalgam angeführt worden ist. Hinreichend gesättigt ist es hart und dunkelgrau.

Mit *Zink* verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, dass sich beide Metalle nicht verbinden können.

Mit *Zinn* giebt es eine blauweifse, etwas geschmeidige Mischung.

Mit *Wismuth* hat man es nicht verbinden können. Auch mit *Blei* verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen abgesondert in zwei verschiedenen Lagen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander enthalten. Gmelin giebt an, dass er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen habe, dadurch, dass er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig und härter als Blei sind.

Die einzige, aber bedeutende Anwendung des Kobalts beruht auf der blaufärbenden Eigenschaft seines Oxyds. Es ist eine der wichtigsten Farben für die Malerei auf Porzellan und Email, es dient zur Darstellung des schönen Kobaltblau's für die Oelmalerei, und zur Darstellung des blauen Glases. Das meiste Kobalt aber wird zur Fabrikation der Smalte gebraucht, einer blauen Farbe, die zum Bläuen der Stärke für die Wäsche, zum Bläuen des Papiers, zur Stubenmalerei etc. dient. Die Smalte ist ein durch geröstetes Kobalterz (Kobaltoxyd) blau gefärbtes, gewöhnliches Glas, welches zuerst fein gepocht, alsdann auf Mühlen zwischen Granitsteinen fein gemahlen und nachher geschlämmt wird. Es giebt davon sehr viele Nüançen, die nach besonderen Zeichen sortirt werden. Papier, dem durch Smalte die gelbliche Farbe benommen ist, pflegt beim Schreiben die Federn bald stumpf zu machen, und beim Verglimmen einen Arsenikgeruch zu verbreiten. Auch die Kobalterze selbst sind Handelswaare, so wie auch ein mit Wasser angefeuchtetes und in Fässer eingestampftes Gemenge von geröstetem Kobalterz und Sand, welches Zaffer heifst.

17. Eisen. (*Ferrum.*)

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt, und durch seine so mannichfaltige Anwendung ist es eine Bedingung für das Fortschreiten und die Höhe der Cultur der Nationen geworden. Es ist in der ganzen Natur verbreitet, man findet es selbst im Thier- und im Pflanzenreiche, und es giebt wenige Mineralien, die nicht mehr oder weniger davon enthalten.

Selten findet sich das Eisen gediegen; im Allgemeinen

ist alles gediegene Eisen, welches gefunden wird, meteorischen Ursprungs; theils macht es die ganze Substanz solcher aus der Atmosphäre heruntergefallenen Massen aus, theils ist es in kleineren Theilchen in den eigentlich sogenannten Meteorsteinen eingesprengt enthalten. Bei Canaan in den nordamerikanischen Freistaaten soll man indessen einen zwei Zoll breiten Gang von gediegenem Eisen in Chloritschiefer gefunden haben. Es soll mit Graphitblättern durchsetzt und auf beiden Seiten auch mit solchen eingefasst sein. Sein spec. Gewicht variirt angeblich zwischen 5,95 und 6,71. Beim Auflösen hinterlässt es 0,06 bis 0,07 Graphit; es enthält Quarz eingesprengt, scheint aber sonst kein Metall zu enthalten. Dass gediegenes Eisen mit dem Platin am Ural vorkomme, habe ich schon beim Platin angeführt.

Das meiste Eisen findet sich im oxydirten Zustande; oder in Verbindung mit Schwefel. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, dass es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt; diese sind von vielen verschiedenen Gattungen, nnd das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen die Eisenerze, welche in Schweden zur Eisengewinnung angewandt werden; sie sind:

1. Magneteisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, halb metallisch glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man früher glaubte, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkelrothgelben, etwas in's Grüne spielenden Farbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

2. Eisenglanz, theils in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Er besteht der Hauptsache nach aus blofsem Eisenoxyd, ist jedoch selten so völlig frei

von Eisenoxydul, dass er nicht einige Wirkung auf die Magnetnadel äufserte.

Die vorzugsweise in anderen Ländern vorkommenden, zum Eisenschmelzen angewandten Eisenerze sind:

1. Der Rotheisenstein, eine weniger dichte Varietät des Eisenoxyds, von rother oder bräunlich-rother Farbe, theils zerreiblich und abfärbend, oder dichter in nierenförmigen Massen von concentrisch-faserigem Gefüge (Blutstein).

2. Der Brauneisenstein; er ist Eisenoxydhydrat. Die reineren Arten bilden häufig nierenförmige Massen von brauner Farbe und faserigem Gefüge, oder derbe, braune Massen von glänzendem glatten Bruch. Gewöhnlich ist das Eisenoxydhydrat mehr oder weniger mit Thon gemengt, und solche Erze werden dann braune und gelbe Thoneisensteine genannt.

3. Der Raseneisenstein (Sumpf-, Morast-, Wiesenerz), welcher sich auf Lagern im aufgeschwemmten Lande, in Gestalt derber, löcheriger, gelber oder bräunlichgelber Massen findet, ist ein durch mehrere fremde Beimengungen, namentlich durch phosphorsaures Eisenoxyd, verunreinigtes Eisenoxydhydrat, verbunden zum Theil mit Quellsäure und Huminsäure.

4. Der Spatheisenstein, ein auf Gängen vorkommendes, krystallinisches Eisenerz von gelblich-weifser oder bräunlicher Farbe, besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul.

5. Innige Gemenge von kohlensaurem und kieselsaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Thon bilden in den jüngeren Gebirgsformationen, namentlich in der Steinkohlenformation, grofse Lager eines Eisenerzes, welches das Material zu der bedeutendsten Eisengewinnung in mehreren Ländern, namentlich den ungeheuren Eisenproductionen in England, liefert. Aber alles dieses aus den Erzen der jüngeren Formationen gewonnene Eisen ist von einer geringeren Qualität, als das aus den Erzen der Urformation, die Schweden, Norwegen und Russland vorzugsweise angehören, und weshalb das in diesen Ländern erzeugte Eisen allem übrigen vorgezogen wird. — Auch vulcanische Gegenden liefern ein Eisenerz, welches in Menge ein gutes Eisen giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen

Menge vorkommt, dass man denselben zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermafsen erhalten: Die Erze werden geröstet, und dann verschiedene dieser Erze mit einander gemengt, je nachdem man durch Erfahrung gefunden hat, dass ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese **Gattirung** der Erze ist oft von äufserster Wichtigkeit, sowohl hinsichtlich der Güte des Products, als hinsichtlich der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre eine einigermafsen richtige Kenntniss der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangart nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenhüttenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel gewonnen haben würde, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche oft die Neugierde auf den gröfsten Theil der anderen Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, dass geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden.

Zu den gattirten Erzen setzt man Kalkstein, theils in der Absicht, ein Flussmittel zu erhalten, d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen und damit die Schlacke zu bilden, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen schlechte Eigenschaften geben können. Ein solches Gemenge wird nach dem hüttenmännischen Kunstausdruck **Beschickung** genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein grofser Schmelzofen, welcher in seiner inneren Form die Figur zweier über einander umgestürzter Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. In dem unteren Raume des Ofens, dem sogenannten Gestelle, geht die eigentliche Schmelzung vor sich, und hier sammelt sich das

geschmolzene Metall und die Schlacke an. Am Boden dieses Heerdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausfliefsen kann, und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas über diesem Heerde befindet sich auf der entgegengesetzten Seite eine andere Oeffnung, durch welche die Düsen des Gebläses die Luft einführen. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf das Gebläse in stetem Gange gehalten wird. In dem Mafse, als die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Process in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. Schon in dem oberen Theile des Ofens, wo die Beschickung noch lange nicht schmilzt, beginnt die Reduction durch die Einwirkung des Kohlenoxydgases. Erst tiefer unten schmilzt das reducirte Eisen und verbindet sich dabei mit Kohlenstoff. In dieser hohen Temperatur werden aber durch die Kohle zugleich noch andere, in den Erzen enthaltene Substanzen reducirt, namentlich Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan etc., welche ebenfalls vom Eisen aufgenommen werden. Durch den Kohlenstoffgehalt wird das Eisen viel leichtflüssiger, als es im reinen Zustande ist, aber es verliert dadurch seine Geschmeidigkeit. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, der sogenannten Schlacke, die dem fliefsenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreiche findet, in solchem Grade ähnlich sind, dass man sich nicht der Muthmafsung enthalten kann, dass auch diese letzteren durch einen Schmelz-

process entstanden sein müssen. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewöhnlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlich's Versuchen, Bisilicate *) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxyduls, welche vollkommen die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, dass mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Hüttenmeister abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit gröſserer Menge als das reducirte Eisen an, und muss deswegen von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Raum am Boden des Ofens füllt, wird die mit Sand verstopfte Oeffnung durchstoſsen und das Eisen abgelassen, indem man es in Rinnen fliefsen lässt, die in den Sand der Hüttensohle geformt sind und worin es zu sogenannten Flossen oder Gänzen erstarrt. Es wird nun Guss- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit Kohlenstoff verbundenes Eisen ist; dieser Kohlenstoffgehalt ist sehr verschieden, und von ihm hängt das verschiedene Ansehen und Verhalten des Roheisens ab. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremden Metalle, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht auf eigenen Heerden, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, unter gleichzeitiger Einwirkung der Gebläseluft, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, indem sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselsäure, so wie die, welche sich durch Oxydation des mit dem Eisen verbundenen Kiesels bildet, mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselsäure und das Eisenoxydul entweder eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, oder

*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kieselsaures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselsäure 2mal so groſs als in der Basis ist.

worin das Eisenoxydul mehr als die Kieselsäure enthält. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei durchgearbeitet, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn alsdann die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird der Kohlenstoff des Roheisens, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befindlichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt, und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in's Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierdurch wird die Eisenmasse minder flüssig, breiartig, und erstarrt endlich, wenn der gröfste Theil des Kohlenstoffs verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede.

Eine andere Methode, den Kohlenstoff des Roheisens zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisengrube von Dannemora gewinnen. Hierbei werden geringere Quantitäten von Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens gröfser wird; aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter grofsen, durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine grofse Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepresst, auf deren Kosten die Kohle des Gusseisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Dies ist die in Schweden gebräuchliche Methode der Stabeisen-Fabrikation. Der Umstand, dass man in England

keine Holzkohlen hat, sondern Steinkohlen anwenden muss, deren fremde Beimischungen, besonders ihr Schwefelgehalt, ein untaugliches Eisen erzeugen würden, wenn beim Frischen die Kohlen mit dem Eisen in Berührung kämen, gab zur Erfindung eines anderen Frischverfahrens Anlass, welches gegenwärtig nicht allein allgemein in England, sondern auch in anderen Ländern mit grofsem Vortheil angewendet wird. Dieses Verfahren, nach seinem Erfinder Cort's Puddling's Process (das Puddeln) genannt, besteht darin, dass das Roheisen, nachdem es durch vorläufiges Umschmelzen von einem Theil des Kohlenstoffgehalts befreit ist, in einem Flammofen durch Flammfeuer in halbgeschmolzenen, breiartigen Zustand gebracht und, wie bei dem gewöhnlichen Frischen, so lange mit Brechstangen gewendet, zertheilt und durchgearbeitet wird, bis es gefrischt ist, d. h. bis fast der ganze Gehalt an Kohlenstoff und fremden Beimischungen oxydirt ist. Das zuletzt in einzelne Klumpen zusammengearbeitete gefrischte Eisen wird unter einem schweren Hammer zu viereckigen Stücken zusammengeschlagen und diese alsdann weifsglühend zwischen grofsen, gefurchten Walzen zu Stäben ausgereckt. Diese Stäbe werden wieder in kleinere zerschnitten, diese auf einander geschweifst und wieder zu einem Stab ausgewalzt, und auf diese Weise ein gleichförmiges Eisen erhalten. Dieses Verfahren, wiewohl damit ein bedeutenderer Abgang an Eisen durch Verbrennen verbunden zu sein scheint, hat doch vor dem gewöhnlichen Frischen den Vorzug, dass dadurch, bei einem geringeren Aufwande von Brennmaterial, in einer gegebenen Zeit eine ungleich gröfsere Masse von Stabeisen producirt werden kann.

Man sieht leicht ein, dass das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nur annähernd rein sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Kiesel. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als ein Fehler anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und wodurch ein Metall bleibt, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt

werden zu können. Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält aufserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keinesweges der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen fehlerhafte Eigenschaften, von welchen es sich durch die gröfste Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien lässt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggebrannt werden können, sondern durch die Affinität der gröfseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es den Fehler, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen rothbrüchig. Wenn es Phosphor enthält, lässt es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man kaltbrüchiges Eisen. Man hat gefunden, dass der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Fehler bedeutend vermindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mengung verschiedener Erze schon im Hohofen die schlechte Beschaffenheit solcher schlechten Erze, die übrigens oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und aus ihnen ein einigermafsen fehlerfreies Eisen zu erhalten.

Um aus Stabeisen ein völlig reines Eisen darzustellen, muss man Eisenfeile mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Eisenoxyd mengen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen und mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und einem einstündigen, mit Coaks unterhaltenen Gebläsefeuer ausgesetzt wird. Man glaubte lange, dass reines Eisen sich nicht schmelzen lasse; aber abgesehen von den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

In diesem Zustande der Reinheit hat das Eisen eine silberähnliche weifse Farbe; es ist äufserst zähe und dabei weicher als das gewöhnliche Stabeisen, so, dass es zu mancherlei Zwecken weniger brauchbar wäre als dieses. Es hat einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch. Auch

kann das Eisen wirklich krystallisiren, und zwar, wie die elektropositiven Metalle im Allgemeinen, in Formen des regulären Systems. In Eisenstäben, die längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt waren, wie z. B. gewisse Verankerungen in den Hohöfen, in denen also die kleinsten Theilchen Zeit hatten, eine regelmäfsige Lage anzunehmen, findet man nicht selten im Querbruche hervorstehende Theile von würfelförmigen Krystallen, aus denen sich oft beim weiteren Zerschlagen regelmäfsige Würfel spalten lassen; so fand Wöhler auch in den Höhlungen einer grofsen, aus Roheisen gegossenen Walze das Eisen in octaëdrischen Krystallen angeschossen. Seine specifische Wärme ist nach Regnault = 0,11379, nach Dulong und Petit = 0,1100. — Das specif. Gewicht des von Broling geschmolzenen Eisens war 7,8439. Zu einer sehr dünnen Platte ausgewalzt, hatte dasselbe Eisen nur 7,6 specif. Gewicht, und zum vierseitigen Draht von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke ausgezogen, 7,75 specif. Gewicht. Diese Anomalien scheinen von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und des Wassers herzurühren, da das specif. Gewicht in dem Grade abnahm, als die Oberfläche vergröfsert wurde. Indessen war diese durch kaustisches Kali von aller fremden Materie, welche die Adhäsion zwischen Wasser und Metall hindern konnte, vorher gereinigt worden, so, dass die Erscheinung eher von der Ausstreckung, die das Eisen beim Auswalzen erleidet, abzuleiten sein möchte, in der Art, dass die Walze, nachdem sie den zwischen die Cylinder kommenden Theil zuerst zusammengeklemmt hat, ihn nachher der Länge nach um so mehr ausstreckt, je gröfseren Widerstand das Nachkommende beim Eintreten zwischen die Walze leistet.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hakigen Bruch, und sein specif. Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, die aber nach der Reinheit der verschiedenen Eisensorten sehr abwechselnd ist. Ein Eisendraht von $\frac{1}{3}$ Linie Dicke erfordert, nach v. Sickingen, zum Zerreifsen ein Gewicht von 60 Pfund. Das Eisen erweicht noch unter seinem Schmelzpunkt, und in diesem Zustande kann es zusammengeschmiedet oder geschweifst werden. Dies geschieht auf die Art, dass man die weifsglühenden Enden der beiden zusammenzuschweifsenden Eisenstücke zuerst mit feinem Sande bestreut,

welcher mit dem auf der Oberfläche gebildeten Eisenoxyd zusammenschmilzt, und alsdann zusammenlegt und zusammenhämmert, wobei die vom Sande gebildete Eisenschlacke ausgepresst wird, und nun die reinen metallischen Flächen mit einander in Berührung kommen und zusammenhaften. — Der Schmelzpunkt des Eisens ist, nach Daniell's Registerpyrometer, bei + 1587°, nach der unmittelbaren Ausdehnung des Platins, was, zu Luftthermometergraden berechnet, + 1530° beträgt.

Vor allen Körpern besitzt das Eisen die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, und zwar in dem Grade, dass, mit Ausnahme von Nickel und Kobalt, die anderen Metalle, im Vergleiche mit Eisen, als unmagnetisch gelten können. In reinem und kohlefreiem Zustande verliert es schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur seine magnetische Polarität sogleich. Ein geringer Kohlenstoffgehalt fixirt dieselbe für kurze Zeit, und der Kohlenstoffgehalt, wodurch das Eisen zu Stahl wird, trägt dazu bei, die Polarität im Eisen so zu fixiren, dass sie selbst eine ganz starke Hitze aushalten kann. Im Allgemeinen indessen wird die Polarität durch Rothglühhitze zerstört, besonders wenn die magnetische Achse rechtwinklig gegen den magnetischen Meridian gelegt wird. Allein auch die Verbindungen des Eisens mit verschiedenen anderen Körpern, wie Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, haben die Eigenschaft, eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so, dass sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der gröfsten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Falle sie sogar gänzlich aufhören, von anderen Magneten angezogen zu werden.

Die Oxyde des Eisens können sowohl vor dem Löthrohr, als auch dadurch, dass man in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber leitet, mit Leichtigkeit und selbst bei einer nicht sehr hohen Temperatur reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, dass das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet, und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur stattfindet; aber dieses hängt von

dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, dass die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Producte der Oxydation oder Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefäfse verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, dass sie unter sich das Gleichgewicht halten.

Das Eisenoxyd kann, wiewohl langsam, bei 100° durch Wasserstoffgas reducirt werden; zwischen + 250° und 350° geschieht dies viel rascher. G. Magnus, welcher zeigte, dass das Eisen bei so niedrigen Temperaturgraden in metallische Form wieder hergestellt werden kann, fand dabei zugleich, dass das in dem Wasserstoffgasstrom erkaltete Eisen sich von selbst entzündet und verbrennt, sobald es mit der Luft in Berührung kommt. Ganz dasselbe Verhalten fand er beim Nickel und Kobalt. Magnus glaubte eine Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens darin zu finden, dass das auf diese Weise reducirte Metall, welches in dieser Temperatur keiner Zusammensinterung seiner kleinsten Theile ausgesetzt gewesen sein könne, in diesen Poren habe, offen gelassen von den weggegangenen Sauerstoffatomen und wahrscheinlich dieselbe absorbirende und condensirende Wirkung auf das Wasserstoffgas ausübend, wie die Poren in der Holzkohle, und dass das Eisen beim Zutritt der Luft auf das comprimirte Wasserstoffgas einen ähnlichen Einfluss, wie Platin ausübe, wodurch sich der Wasserstoff mit einer Wärme-Entwickelung oxydire, die das Eisen entzünde. Als er aber, um die Entzündung zu verhindern und den gröfsten Theil des Wasserstoffgases auszutreiben, das reducirte Eisen in Wasser fallen liefs, so zeigte es sich doch, dass sich das Eisen, nach dem Abgiefsen des Wassers, während des Trocknens entzündete. Darauf versuchte er, das Wasserstoffgas aus dem reducirten Eisen während seines Er-

kaltens durch einen Strom von luftfreiem Kohlensäuregas auszutreiben, und dasselbe darin erkalten zu lassen. Das so erhaltene Eisen entzündete sich nicht, als es mit der Luft in Berührung kam. Daraus schien dann zu folgen, dass das in dem Eisen eingeschlossene comprimirte Wasserstoffgas wirklich die Ursache der Entzündung gewesen sei. Zur weiteren Controlirung dieses Schlusses erhitzte er oxalsaures Eisenoxydul in einer Retorte gerade bis zu der Temperatur, welche zur Verwandlung der Oxalsäure auf Kosten des Eisenoxyduls in Kohlensäure erforderlich war, wodurch das Eisen reducirt zurückblieb. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das zurückbleibende metallische Eisenpulver in dem während der Reduction gebildeten Kohlensäuregase erkaltete. Aber auch dieses Eisen entzündete sich, sobald es in die Luft kam, woraus also hervorging, dass die vermuthete Ursache der Entzündlichkeit des Eisens nicht die richtige war. Dass inzwischen die Zusammensinterung der kleinsten Theile des im Glühen reducirten Metalls die Ursache enthält, weshalb dasselbe sich nachher nicht von selbst in der Luft entzündet, suchte er dadurch darzulegen, dass wenn Eisenoxyd, Kobaltoxyd oder Nickeloxyd, gemengt mit einigen Procenten Thonerde oder Beryllerde, niedergeschlagen, dann durch Wasserstoffgas im gelinden Glühen reducirt und in einem Strome von Wasserstoffgas erkalten gelassen werden, das Metall, ungeachtet es geglüht worden ist, das Vermögen behält, sich nach dem Erkalten in der Luft von selbst zu entzünden, indem die kleinsten Theile der dazwischen liegenden Erde die wechselseitige Berührung der Eisentheilchen verhindert, welche zur Zusammensinterung derselben erforderlich ist. Dieser Zustand von Selbstentzündlichkeit bei den angeführten Metallen beruht allerdings auf einem gewissen Grade des mechanisch vertheilten und porösen Zustandes, worin sie sich befinden; aber das Phänomen kann doch nicht darin seine Grundursache haben, welche vielmehr in einem solchen allotropischen Zustande von Selbstentzündlichkeit nach der Reduction in niedrigen Wärmegraden gesucht werden zu müssen scheint, wie wir ihn im Vorhergehenden bei dem Kiesel, Chrom und Titan entstehen gesehen haben.

In feuchter Luft oxydirt sich das Eisen leicht und rostet, aber nach von v. Bonsdorff's Versuchen findet dies nicht statt, wenn sich nicht Wasser in flüssiger Form auf dem Eisen

absetzen kann. So lange das Eisen trocken bleibt, wirkt weder Wassergas noch Kohlensäuregas in der Luft darauf ein. Dagegen tragen die Dämpfe von anderen Säuren, z. B. Salpetersäure, Salzsäure, Acetylsäure, Wasserstoffsulfid, selbst wenn sie in sehr geringer Menge in der Luft enthalten sind, dazu bei, die Oxydation des Eisens zu veranlassen, und hat diese dann an einem Punkt angefangen, so verbreitet sie sich von demselben sowohl in die Tiefe als auch in die Breite. Es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Metalls trocken erscheint. Hierdurch wird das Eisen mit einer dünnen Schicht von trocknendem Oel überzogen, welches die Oxydation verhindert. Aufserdem haben alkalische Flüssigkeiten ein höchst merkwürdiges Vermögen, die Oxydation des Eisens auf nassem Wege zu verhindern, und zwar in dem Grade, dass man polirte eiserne Gegenstände in Wasser aufbewahren kann, welches $^{1}/_{500}$ seines Gewichts kohlensaures Kali oder Natron aufgelöst enthält. Hat das Alkali Gelegenheit, sich in zweifach kohlensaures Salz zu verwandeln, so hört diese schützende Kraft auf. Ein ähnliches Vermögen besitzen kaustisches Alkali, Kalkwasser und selbst Boraxlösung. Diese Eigenschaft des Alkali's scheint auf dem Vermögen zu beruhen, das Eisen in Beziehung auf die Flüssigkeit elektronegativ zu halten, in der Art, wie ich weiter unten erwähnen werde. Ferner hat man gefunden, dass Eisen, mit Zink in elektrisch leitende Verbindung gesetzt, ebenfalls ziemlich gut, jedoch bei weitem nicht so wie in einer alkalischen Flüssigkeit, vor Rost geschützt wird. In trockener Luft oxydirt sich das Eisen nicht, um so rascher aber in feuchter und besonders bei Gegenwart von vieler Kohlensäure. Es entsteht hierdurch der sogenannte Rost, welcher ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxydhydrat ist. Das Eisen oxydirt sich dabei nicht blofs auf Kosten der Luft, sondern zugleich wird auch Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich im Entstehungszustande mit Stickstoff aus der Luft zu Ammoniak verbindet. In dieser Reaction besteht zwar nicht hauptsächlich die Oxydations-Erscheinung, sie findet aber doch stets so unverkennbar statt, dass ein schwach geröthetes Lackmuspapier, welches man in einer verkorkten Flasche aufgehängt hat, auf deren Boden sich mit Wasser angefeuchtete Eisen-

feilspäne befinden, nach wenigen Stunden gebläut wird. Ein Theil des sich bildenden Ammoniaks verbindet sich mit dem Eisenoxyd, und so enthält auch sonderbarer Weise alles mineralisch vorkommende Eisenoxyd, sowohl das aus den Urgebirgen, als das aus jüngeren Formationen, Spuren von Ammoniak, welches in Destillationsgefäfsen ausgetrieben werden kann. Diese Verhältnisse sind zuerst von Chevallier beobachtet worden.

Bei höherer Temperatur oxydirt sich das Eisen auch in trockener Luft; in der Rothglühhitze bedeckt es sich mit einer schwarzen oxydirten Rinde, dem sogenannten Hammerschlag oder Glühspan, und in der Weifsglühhitze verbrennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und die bei dieser Verbrennung sich entwickelnde Wärme schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich schon dieser schönen Erscheinung erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendrähte anzünden, z. B. eine Claviersaite von No. 10., indem man sie bis zum Weifsglühen in eine Lichtflamme hält, und darauf schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Draht in Sauerstoffgas. Erhitzt man ein Stück Eisen an einem Ende zwischen Kohlen vor dem Gebläse, bis es beim Herausziehen mit Schweifsfunken brennt, und hält man es dann sogleich vor die Düse eines in Thätigkeit befindlichen Blasebalgs, so fährt es fort zu brennen und zu schmelzen wie in Sauerstoffgas. Hat man ein kleineres Stück Eisen, welches an dem kalten Ende mit einem Oehr und mit einer in diesem befestigten Schnur versehen ist, an der man das andere bis zur Schweifshitze gebrachte Ende rasch in der Luft umherschwingt, so fährt es auf ähnliche Weise fort, mit einem sehr schönen Feuer-Phänomen zu brennen.

Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff mit sich; es hat davon einen eigenen Geruch, der verschieden ist von dem, welchen das durch Zink oder Zinn entwickelte Wasserstoffgas hat. Von

chemisch reinem Eisen entwickelt sich dagegen ein Wasserstoffgas, das, wenigstens dem Geruche nach, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn Zink, Zinn oder die Radicale der Alkalien in Säuren aufgelöst werden. Die Auflösungen des Eisens sind bläulich, grün, gelb oder roth. In Salpetersäure von einer gewissen Verdünnung kann das Eisen ohne alle Gasentwickelung aufgelöst werden, indem Wasser und Säure in dem Verhältnisse zersetzt werden, dass sich aller Wasserstoff aus dem Wasser mit Stickstoff aus der Salpetersäure zu Ammoniak vereinigt, wobei auf 3 Atome Eisenoxydulsalz, die in der Lösung entstehen, 1 Atom salpetersaures Ammoniumoxyd gebildet wird. Giefst man eine rauchende rothe Salpetersäure auf Eisenspäne, so dass sie diese gerade durchfeuchtet, so wird die Masse in wenig Augenblicken glühend, unter heftiger Entwickelung von rothen Dämpfen. Kommt Eisen in Berührung mit einer Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält, so erleidet es eine Art elektrisch chemischer Veränderung, es löst sich nicht mehr in der Säure auf und bleibt blank darin liegen. Taucht man es z. B. in eine saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt es zuerst einen Theil des Silbers nieder, bis sich zugleich ein wenig salpetrige Säure gebildet hat; alsdann ändert sich das Verhalten. Das Silber löst sich wieder mit Heftigkeit auf und das Eisen bleibt blank und unangegriffen liegen. Es schlägt nun eine andere Silberauflösung nicht mehr nieder, eben so wenig eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Indessen dauert dieser veränderte Zustand nicht lange; bei reinem Eisen geht er sehr schnell vorüber, bei Stahl dagegen erhält er sich länger, z. B. eine Woche lang und darüber. Auch durch einige Minuten langes Eintauchen in kaustisches Ammoniak wird diese Eigenschaft dem Stahl ertheilt. Diese Veränderung verhält sich ganz so, als wäre das Eisen ein elektronegativeres Metall geworden. Bei den Versuchen mit dem elektromagnetischen Multiplicator verhält es sich, so lange dieser Zustand dauert, sowohl gegen Silber als Kupfer negativ. Das Phänomen, welches diesem Zustande des Eisens angehört, wurde zuerst von Kidd beschrieben, dann weiter von Wetzlar und von John Herschel untersucht, und zuletzt ist es durch ausführlichere Versuche von Schönbein genauer erforscht worden, dessen Resultate ich nun anführen will. Er

hat den einen von diesen Zuständen den passiven genannt, zur Unterscheidung von dem gewöhnlichen activen.

Nach Schönbein kann der passive Zustand auf folgende Arten hervorgebracht werden:

1. Durch Glühen und Anlaufen. Dabei ist es nicht blofs das Glühen, welches wirkt, denn geschieht das Glühen in Wasserstoffgas, und lässt man das Eisen darin erkalten, so ist es activ. Wird ein Eisendraht von beliebiger Länge (Schönbein nahm einen 50 Fufs langen) an dem einen Ende geglüht, so dass er anläuft, und mit demselben Ende in eine Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht getaucht, die anderes Eisen mit Leichtigkeit angreift, so wird er bei keiner Temperatur unter + 70° angegriffen. Gegen + 80° aber geht das Eisen in den activen Zustand über. Der ganze Eisendraht ist von diesem Augenblick an passiv, so dass, wenn man das andere Ende, oder den ganzen Draht zusammengewickelt in die Säure legt, er nicht angegriffen wird. Wird dagegen das ungeglühete Ende zuerst in die Säure getaucht, so ist es noch activ, so dass also erst das Eintauchen des geglüheten Endes in die Säure den passiven Zustand hervorbringt. Nachdem dieser einmal hervorgebracht ist, geht ein, um das geglühete Ende fest umwundener activer Eisendraht ebenfalls in den passiven über. Die Verbindung zwischen beiden Eisendrähten kann durch ein Stück Platin bewerkstelligt werden, und dennoch bleiben beide passiv. Bei allem diesen ist es jedoch nöthig, dass das geglühete Ende in der Säure bleibe, denn wird es früher herausgenommen, bevor man den angebundenen Eisendraht in die Säure taucht, so findet man den letzteren activ. Wird ein activer Eisendraht unter leiser Berührung gegen den passiven in die Säure geschoben, so wird der vorher active passiv.

2. Wird ein activer Eisendraht fest um einen Platindraht gewunden, dann dieser zuerst und darauf der Eisendraht in die Säure getaucht, so wird das Eisen passiv. Taucht man einen Eisendraht ein paar Linien tief in eine Platinlösung, oder befestigt man daran ein Stückchen Goldblatt, taucht darauf dieses Ende zuerst in die Säure und hernach das andere, so ist der Eisendraht seiner ganzen Länge nach passiv.

3. Wird ein activer Eisendraht mit dem einen Ende zuerst in eine Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht und darauf

ohne dass man ihn abspült oder abtrocknet, in eine Säure von 1,35 specifischem Gewicht getaucht, so ist er passiv, und er kann seiner ganzen Länge nach in die Säure gelegt werden, ohne dass er angegriffen wird. Wird aber die stärkere Säure vorher abgespült oder abgetrocknet, so findet man ihn activ.

Die Salpetersäure, womit diese Versuche gemacht werden, braucht nicht so stark zu sein, wie 1,35; sie kann noch schwächer sein, aber bis zu welchem Grade, ist noch nicht durch Versuche bestimmt worden. Eine Säure von 1,5 specifischem Gewicht, die mit 15 Theilen Wasser und darüber verdünnt wird, greift das Eisen an, es mag am Ende geglüht oder mit Gold oder Platin überzogen sein, und nimmt also an der Hervorbringung eines passiven Zustandes keinen Theil.

4. Taucht man einen activen Eisendraht in Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht, so wird er heftig angegriffen, wird er aber nach einer secundenlangen Einwirkung herausgenommen, einige Augenblicke in der Luft gehalten, und von Neuem in die Säure getaucht, so ist die Einwirkung schwächer, und wiederholt man das Eintauchen und Herausnehmen noch 3 bis 4 mal, so ist der Draht ganz passiv geworden.

5. Setzt man einen activen Eisendraht einige Augenblicke in Berührung mit dem positiven Pole der elektrischen Säule, so ist er passiv, und wird er hierauf als Leiter von diesem Pole zur Zersetzung der Salpetersäure von irgend einem Verdünnungsgrade, oder Auflösungen anderer Säuren in Wasser, die bereits in leitender Verbindung mit dem Pole sich befinden, angewandt, so entwickelt er Sauerstoffgas; wozu aber erforderlich ist, dass er vorher allein erst den + Pol berührt hat, und hierauf durch Einführung in die Flüssigkeit, wie man zu sagen pflegt, die Kette schliefst. Kommt er einen Augenblick in Berührung mit dem —Auslader, und dient dem elektrischen Strom unmittelbar zum Durchgang, so ist der passive Zustand aufgehoben, wenn sie wieder getrennt werden; kann aber auf dieselbe Weise, wie zum ersten Male, von Neuem wieder hervorgerufen werden; so wie er auch durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen wiederkehrt, wenn Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht die Flüssigkeit ist, die von der Säule zersetzt wird. Schönbein hat ferner gefunden, dass der Eisendraht bei der Ausladung der Säule durch eine alkalische Flüssigkeit stets Sauerstoffgas entwickelt und sich in

passivem Zustande befindet, in welcher Ordnung er auch in die Flüssigkeit eingesetzt wird; dass er dagegen, wenn auch vorher passiv, durch Berührung mit dem + Pole in einer Lösung von Kochsalz oder anderen Haloidsalzen activ wird.

6. Vor anderen Körpern hat Bleisuperoxyd die Eigenschaft, das Eisen in den passiven Zustand zu versetzen, dasselbe ist nur schwierig dauerhaft und mit völliger Berührung an dem Eisen zu befestigen. Schönbein giebt an, dass dies am sichersten auf die Weise geschieht, dass man das Eisen als positiven Leiter bei der Ausladung einer hydroëlektrischen Säule durch eine Lösung von einem Bleioxydsalz anwendet, wobei der positive Leiter, so weit er sich in die Flüssigkeit eingetaucht befindet, mit einer Schicht von gebildetem Bleisuperoxyd überzieht, welches recht fest darauf sitzt. Andere Befestigungsmethoden haben nicht dieselbe Zuverlässigkeit.

Der passive Zustand im Eisen hat, nach der ungleichen Art, in welcher er erregt worden ist, ungleiche Beständigkeit. So erhält er sich am besten an einem Eisendraht, dessen Ende entweder abwechselnd eingetaucht und herausgenommen, vor dem Eintauchen geglüht, oder mit Platin oder Gold überzogen worden ist; weniger gut an einem Eisendraht, der durch Berührung mit diesem passiv geworden ist, welche Schönbein, der Kürze wegen, secundäre passive Drähte nennt. Die ersteren verlieren, so lange sie in Berührung mit der Säule sind, ihren früheren passiven Zustand nicht eher, als bis die Säure nahe bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt worden ist, wobei er aufhört, ohne wiederzukehren, so dass das Eisen fortfährt, aufgelöst zu werden. Die letzteren können aber auf folgende Arten activ gemacht werden:

1. Wenn man einen Theil des Drahts, der sich aufserhalb der Säure befindet, heftig erschüttert.

2. Wenn zwei passive Drähte, die in derselben Säure stehen, in der obersten Fläche der Säure mit einander in Berührung kommen. Im Augenblick fangen sie an, aufgelöst zu werden.

3. Wenn ein anderer, entweder activer Eisendraht, oder ein Draht von Kupfer, Zinn, Zink u. s. w., welcher im Begriff steht, von der Säure aufgelöst zu werden, einen secundär passiven Draht aufserhalb der Säure berührt.

4. Wenn der passive Draht entweder innerhalb oder

aufserhalb der Säure von einem anderen Metalldraht, der im Begriff steht, aufgelöst zu werden, berührt wird. Diese Versuche scheinen einen Einwurf gegen eine elektrische Erklärung dieser Erscheinungen zu enthalten, denn das Metall, welches in der Flüssigkeit gelöst wird, wird gegen diese positiv, und das vorher negative Eisen müsste dann um so viel mehr positiv werden, als es dadurch ein hydroëlektrisches Paar von einem positiv und einem negativ elektrischen Metall und einer sehr activen Flüssigkeit bildet. Aber auch zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs enthalten Schönbein's Versuche den Schlüssel in folgendem Versuche: Wird ein activer Eisendraht in Gestalt eines U gebogen und in der Biegung in leitender Verbindung ein Platindraht befestigt, so wird dieser gebogene Eisendraht zufolge der vorhin unter 2. angeführten Umstände, welche die Passivität einleiten, negativ elektrisch, wie das Platin, so bald dieses zuerst und dann der Eisendraht in die Säure getaucht wird. Hier haben wir dasselbe Verhalten von einem natürlich elektropositiven Metall, einem elektronegativen Metall und einer activen Flüssigkeit, worin jedoch der Eisendraht gleichwohl, trotz seiner primitiven Anlage, den negativen Zustand des Platins annimmt und behält, gleichwie im Vorhergehenden ein secundär negativer Eisendraht von einem gegen die Flüssigkeit positiven Draht von Eisen oder einem anderen Metall berührt, sogleich den positiven Charakter von diesem annimmt. Berührt man dann, nachdem der Uförmige Draht in die Säure eingesetzt ist, den einen Schenkel desselben in der Säure (aufserhalb derselben wirkt er nicht) mit einem in die Säure gestellten activen, d. h. mit einem gegen die Säure positiven Draht, so wird der berührte Schenkel activ, d. h. er erhält den elektrischen Zustand des berührenden Metalls, und wird aufgelöst. Der andere Schenkel aber behält den elektrischen Zustand des Platins, so lange er in der Säure bleibt. Wird der Platindraht aus der Säure genommen oder von dem Eisen getrennt, so nimmt der ganze Eisendraht den elektrischen Zustand des activen Drahts an, und wird aufgelöst. Schönbein führt ferner folgende schöne Thatsache an: Taucht man einen Uförmig gebogenen Eisendraht mit beiden Enden in Salpetersäure, und zieht ihn 5- bis 6mal, oder bis er völlig passiv geworden ist und beim Eintauchen in die Säure nicht mehr angegriffen wird, abwechselnd heraus,

und berührt ihn dann in der Säure einen Augenblick mit einem activen Draht, so kommt er in den activen Zustand; aber dieser Zustand kommt nicht auf einmal. Man sieht eine heftige Einwirkung der Säure, die ungefähr eine Secunde dauert und von einer wolkigen Masse von Bläschen, die vom Draht abgestofsen werden, begleitet ist, dann eben so lange Zeit aufhört und wiederkehrt, gewöhnlich in immer kürzeren Zwischenräumen, bis er am Ende in einen ununterbrochenen activen Zustand übergeht. Stellt man den Versuch mit mehreren, in derselben Flüssigkeit stehenden Drähten an, so zeigt sich daran das Phänomen eben so, aber nicht in denselben Zeitmomenten; giebt man aber allen einen gemeinschaftlichen, elektrisch leitenden Berührungspunkt, so erfolgen die Intermissionen bei allen in demselben Augenblicke. Zuweilen geschieht es, dass diese Intermissionen mit dem Uebergange zur völligen Passivität endigen.

Aus dem Angeführten ist es klar, dass diese Ungleichheiten in dem Zustande des Eisens darauf beruhen, dass das Wägbare darin, ungeachtet materiell dasselbe, andere elektrochemische Verhältnisse erhalten hat, und dass das Eisen zu einem edleren (elektronegativeren) Metall übergegangen ist, mit sehr vermindertem Vereinigungsstreben zu den elektronegativeren Grundstoffen. Es würde in der That ein höchst wichtiger Umstand sein, wenn dieser Zustand in Massen von Eisen hervorgebracht und darin erhalten werden könnte. Es ist, wie ich schon im 1. Bde., S. 109, anführte, ein Verhalten, welches nicht absolut dem Eisen eigenthümlich ist, sondern welches auch bei anderen Metallen stattfindet; aber es ist bis jetzt nicht geglückt, dasselbe bei ihnen bis zu demselben Grade, wie bei dem Eisen, hervorzubringen.

Das Atomgewicht des Eisens war lange zu 339,205 angenommen, auf den Grund von Versuchen, die 1809 von mir angestellt worden waren; man kannte damals nicht die Zusammensetzung der Kieselsäure und nicht den Umstand, dass bei der Auflösung eines kieselhaltigen Eisens in Salpetersäure oder Königswasser die meiste der gebildeten Kieselsäure sich mit dem Eisen auflöst, dass also, wenn das Atomgewicht des Eisens nach dem Gewicht des von einer bestimmten Eisenmenge erhaltenen Eisenoxyds berechnet wird, mehr Sauerstoff aufgenommen worden ist, als das Eisen für sich gebunden ha-

ben würde, daher also das Atomgewicht zu niedrig ausfallen musste. Nach neuen Versuchen, angestellt von L. Svanberg und Norlin, in der Absicht, das Atomgewicht des Eisens mit gröſserer Zuverlässigkeit festzustellen, ist dasselbe = 349,809, das doppelte 699,618.

Das Eisen hat vier bekannte Oxydationsstufen: ein Suboxyd, zwei basische Oxyde und eine Säure.

1. *Eisensuboxyd.* Es wurde 1839 von Marchand entdeckt. Es wird gebildet, wenn man einen Eisendraht in der Flamme eines Knallgasgebläses zu einer Kugel schmelzen lässt. Es ist schwarz, lässt sich unter einem Hammer ein wenig ausplatten, und die Splitter lassen sich darauf zu Pulver reiben. Dieses Pulver löst sich schwierig, aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf, worauf die Lösung ein Eisenoxydulsalz enthält. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Durch Wasserstoffgas wird es im Glühen mit Zurücklassung von metallischem Eisen reducirt. Es besteht nach Marchand aus:

	Procente.	Atome.
Eisen	93,33	4
Sauerstoff	6,67	1

Atomgewicht: 1499,236 = Fe^2O. Die Existenz dieses Suboxyds scheint auszuweisen, dass es noch ein anderes geben müsse, welches = FeO ist.

2. *Eisenoxydul.* Es ist einer von den Körpern, die am schwierigsten rein und in isolirter Form zu erhalten sind. Es kann durch Niederschlagen aus Eisenoxydulsalzen nicht erhalten werden, weil es während des Waschens und Trocknens auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, dass sich der gröſste Theil davon in Oxyd verwandelt. Nach Bucholz's Versuchen soll man es bekommen, wenn Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Es ist schwarz von Farbe, öfters metallischglänzend, spröde und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen, glänzenden Masse, die nicht im Geringsten glasartig ist. Wie geglühte Thonerde und Zirkonerde u. m. a., löst es sich nach dem Glühen sehr schwer in Säuren auf; aber die Salze, welche es giebt, sind ganz dieselben, wie diejenigen, welche man erhält, wenn metallisches Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von den Säuren aufgelöst wird. Es wird sehr un-

bedeutend vom Magnet gezogen, wodurch es sich von dem Oxyd-Oxydul unterscheidet, welches sehr stark magnetisch ist. Das Eisenoxydul kann mit Wasser zu einem *Hydrat* verbunden werden, welches man als einen weifsen Niederschlag bekommt, wenn ein Oxydulsalz mit kaustischem Alkali niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird durch die geringste Einwirkung der Luft grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich gelbbraun. Kocht man ihn in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäfse, so nimmt er in Folge der Abscheidung des Wassers eine schwarze Farbe an, eben so wie es mit verschiedenen anderen Hydraten, z. B. mit dem des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds, geschieht.

Das Eisenoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Eisen	77,768 . .	1
Sauerstoff . .	22,232 . .	1

Atomgewicht: 449,809 = FeO oder $\dot{F}e$.

3. *Eisenoxyd.* Es bildet, wie ich schon oben anführte, eins der häufigeren Eisenerze, nämlich den Eisenglanz und den Rotheisenstein. Oft ist es krystallisirt, in Formen des rhomboëdrischen Systems, die völlig mit denen der krystallisirten Thonerde (des Corunds) übereinkommen. In diesem Zustande besitzt es eine schwärzlich graue Farbe und Metallglanz; zu Pulver gerieben aber wird es braunroth. Künstlich erhält man es durch Calcination von Eisenrost, von Eisenvitriol oder von einem salpetersauren Eisensalze in einem Tiegel, bis alle Säure ausgetrieben ist.

Das Eisenoxyd bildet ein ganz unmagnetisches, bräunlich rothes Pulver, dessen Farbe aber nach ungleichem Aggregatzustand verschieden ausfällt, wie es auch bei den verschiedenen Arten des natürlich vorkommenden Oxyds der Fall ist. Durch Glühen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man es von einer sehr schönen rothen Farbe; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird es dunkeler, von salpetersaurem Eisen schwarzbraun, und ich habe bei Processen im Grofsen gebildetes Eisenoxyd gesehen, welches beinahe schwarz war und dessen ungeachtet keine Spur von Eisenoxydul enthielt. Alle diese Farbenspiele finden bei völlig gleicher Zusammensetzung statt; beim Bleioxyd, beim Zinnober u. m. a. haben wir schon ähnliche Beispiele gesehen. In sehr hoher Temperatur wird

das Eisenoxyd zersetzt, es entwickelt Sauerstoffgas, und verwandelt sich in eine weiter unten zu beschreibende Verbindung von Oxyd und Oxydul. Dies ist die Ursache, warum das Eisen, bei seiner Verbrennung in Sauerstoffgas, nicht Eisenoxyd bildet. Es ist nicht flüchtig, wiewohl man aus seinem Vorkommen in krystallisirtem Zustande in den Kratern mancher Vulcane vermuthen sollte, es habe sich von unten herauf sublimirt. Mitscherlich hat jedoch gezeigt, dass es in diesen Fällen aus flüchtigem Eisenchlorid gebildet wird, indem dessen Dämpfe durch Wasser in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in sublimirendes Eisenoxyd zersetzt werden. Dieselbe Erscheinung hat man zuweilen Gelegenheit in Töpferöfen zu beobachten, worin die Thonwaare mit Kochsalz glasirt wird, wobei sich Natron, und mit dem Eisenoxyd des Thons, Eisenchlorid bildet, welches sich dann auf die erwähnte Art zersetzt. Dieselbe scheinbare Sublimation von krystallisirtem Eisenoxyd kann man ganz im Kleinen beobachten, wenn man in einem bedeckten Tiegel calcinirten Eisenvitriol mit Kochsalz zusammenschmilzt, wobei sich zwischen den Fugen des Tiegels und auf dessen Rändern krystallisirtes Eisenoxyd absetzt.

Das geglühte Oxyd wird von den Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst, aber es löst sich unendlich leichter als das geglühte Oxydul auf. Dessen ungeachtet hat es eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren und wird vom Oxydul niedergeschlagen, wenn dieses in feuchtem Zustande mit Oxydsalzen gemengt wird. Versucht man, aus einem Oxydsalze das Oxyd mit einem Alkali oder einer Erde niederzuschlagen, so bekommt man es niemals rein; denn wenn die Quantität des Alkali's zu gering ist, so schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoxyd mit einem Theil des Ueberschusses. Bedient man sich bei dieser Fällung des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen vertrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkelrothbraun, sehr voluminös und schrumpfen im Trocknen zur schwarzen, geborstenen Masse zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht. Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit im Ueberschuss zu-

gesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rothglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, tritt dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei der Zirkonerde und dem Chromoxyd angeführt habe.

Wird das Eisen in einer gröfseren Quantität Wasser allmälig oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher *Eisenoxydhydrat* ist. Es kommt natürlich vor und bildet, wie schon oben erwähnt wurde, eins der Eisenerze, den Brauneisenstein. Die reinen Arten haben ein faserig krystallinisches Gefüge und dunkelbraune Farbe; ihre Oberfläche ist öfters kugelig, glatt und glänzend und von schwarzer Farbe, sie geben aber ein gelbes Pulver. Aufserdem macht das Eisenoxydhydrat einen Hauptbestandtheil der Thoneisensteine, der Sumpferze, der Ocherarten aus, in denen es theils mit Thon, Kalk, Sand gemengt, theils mit Kieselsäure und gewissen aus Pflanzensubstanzen gebildeten, elektronegativen Körpern verbunden enthalten ist. Ein ähnliches kieselsäurehaltiges, ocherartiges, gelbes Eisenoxydhydrat erhält man, wenn man die Verbindung von Kiesel mit Eisen in Wasser rosten lässt. Im Mineralreiche kommt noch ein anderes Eisenoxydhydrat vor, welches sich aus Schwefelkies gebildet hat, dessen äufsere Krystallform es behalten hat, ohne deshalb krystallisirt zu sein. Es ist insbesondere der goldhaltige Schwefelkies, welcher diese Veränderung erleidet. Der Schwefel ist gewöhnlich ganz daraus entfernt. Dieses Hydrat ist dunkelbraun und giebt ein rothes oder rothbraunes Pulver. Das Eisenoxyd ist darin mit $\frac{1}{3}$ weniger Wasser, als in dem vorhergehenden, verbunden.

Das Eisenoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Eisen	69,989 . .	2
Sauerstoff . .	30,011 . .	3

Atomgewicht: 999,618 $=$ FeO^3 oder $\dddot{F}e$.

Das gewöhnliche pulverförmige gelbe Hydrat besteht aus 85,559 Eisenoxyd und 14,441 Wasser; was 3 Atomen Wasser auf 2 Atome Eisenoxyd entspricht $= \dot{H}^3\dddot{F}e^2$. Das aus Schwefelkies-Krystallen gebildete natürliche Hydrat dagegen ent-

hält 89,885 Procent Eisenoxyd und 10,115 Wasser, oder 1 At. von jedem $= \dot{H}\dddot{\bar{F}}e$.

Vom Eisenoxyd macht man mannichfaltige Anwendung. Es wird als Farbe sowohl im Zustande von Hydrat (Ocher), als auch calcinirt angewandt. In Schweden werden damit ganz allgemein die hölzernen Häuser angestrichen, indem es das Holz vor Verwesung bewahrt.

Das natürlich vorkommende, krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, dass es am Stahle Funken giebt; man schleift und polirt es (als Blutstein), um damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlämmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem Zwecke wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwefeleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses erfordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlämmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange sich noch saure Dämpfe entwickeln. Man erhält dann schwefelsaures Natron, mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst, und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück.

Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heifs ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war. Die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verwandelt, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird nach dem Abkühlen gelblich oder roth. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klarheit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten

färben. Ein mit Eisenoxyd völlig gesättigtes Glas bekommt nach dem Erkalten eine schöne rothe Farbe; in der Glasmalerei wird es als wichtigste rothe Farbe angewandt. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglast; daher schätzt man die Ziegelsteine um so höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen.

Eisenoxyd-Oxydul. Oxidum ferroso-ferricum. Eisenoxyd und Eisenoxydul haben eine grofse Neigung, sich mit einander zu vereinigen. Diese Verbindung ist es, welche die gewöhnlichen schwedischen Eisenerze, nämlich den Magneteisenstein, bildet und öfters in regelmäfsigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders bei Fahlun und in Tyrol, von einer ausgezeichnet regelmäfsigen Form und bedeutenden Gröfse findet. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück; oder löst man es vollständig in einer Säure auf und fügt zu dieser Lösung kohlensauren Kalk, so schlägt sich das Eisenoxyd nieder und es bleibt das Eisenoxydul aufgelöst. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege gebildet, wobei sich die beiden Oxyde einander sättigen und sich dadurch auf diesem Oxydationspunkte erhalten. Preufs und Wöhler haben gezeigt, dass Eisenoxydhydrat, welches durch Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen, aber nicht getrocknet worden ist, beim Kochen mit Eisenfeilspänen und Wasser, die man im grofsen Ueberschuss anwendet, Wasserstoffgas entwickelt, und sich das Eisen zu Oxydul oxydirt, bis das Eisenoxyd in Eisenoxyd-Oxydul verwandelt worden ist. Die Zersetzung des Wassers hört dann auf, zu welcher das Eisenoxyd auf dieselbe Weise beigetragen hat, wie eine hinzugefügte Säure. Das gebildete Oxyd-Oxydul ist eine schwarze pulverige Masse, die chemisch gebundenes Wasser enthält. Sie lässt sich von den unveränderten Eisenspänen abschlämmen und muss ohne äufsere Wärme getrocknet werden, weil sie sich sonst leicht höher oxydirt. Einige Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit grofser Leichtigkeit, bis die Base Eisenoxyd-Oxydul wird, wobei ersteres

eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergiefst man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Nach Liebig und Wöhler erhält man dieses Doppeloxyd auch, wenn man festes Eisenchlorür mit überschüssigem kohlensauren Natron vermischt und in einem Tiegel erhitzt; nach dem Ausziehen des Salzes mit Wasser bleibt das Doppeloxyd als ein schwarzes Pulver zurück, welches sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt. Nach denselben erhält man ein Hydrat von Eisenoxyd-Oxydul, wenn man dieses in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak fällt. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt, und der dieses Hydrat ist. Nach dem Trocknen bildet es eine zusammengebackene schwarze Masse mit glasigem Bruch, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Durch gelinde Hitze kann das Wasser ausgetrieben werden, worauf ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Dieses Doppeloxyd ist viel stärker magnetisch, als das Eisen selbst; sogar sein Hydrat ist magnetisch und kann unter der Flüssigkeit mit einem Magnet von freiem Eisenoxyd ausgezogen werden, welches zugleich mit niedergeschlagen sein könnte. Dagegen ist es auffallend, dass das Hydrat des reinen Eisenoxyduls vom Magnet nicht angezogen wird.

Das Eisenoxyd-Oxydul besteht aus

	Proc.	At.		Proc.	At.
Eisen	72,403	3	Eisenoxyd	31,034	1
Sauerstoff	27,593	4	Eisenoxydul	68,966	1

Atomgewicht: 1449,427 $= \dot{Fe}\ddot{Fe}$. Es war eine Zeitlang die Frage, ob dasselbe nicht als eine besondere Oxydationsstufe angesehen werden müsse, besonders da mehrere andere Metalle eine ähnliche Verbindung von 3 Atomen Radical mit 4 Atomen Sauerstoff haben; aber diese Frage fiel gänzlich weg, als man Verbindungen im Mineralreiche entdeckte, in welchen zuweilen ein Theil des Eisenoxyds durch andere ähnlich zusammengesetzte Oxyde, z. B. durch Thonerde oder Chromoxyd, oder worin zuweilen ein Theil des Oxyduls durch andere ähnlich zusammengesetzte Oxyde, z. B. durch Zinkoxyd oder Manganoxydul ersetzt wird. Das Eisenoxyd-Oxydul bildet nicht selten Doppelsalze; aber dabei ist es häufig der Fall, dass

Oxyd und Oxydul in einem anderen relativen Atomverhältnisse darin eintreten, wie in dem hier angeführten. Vermischt man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer von schwefelsaurem Eisenoxyd, so dass beide Oxyde im Verhältniss ihrer Atomgewichte vorhanden sind, und fällt die siedendheifse Lösung mit kaustischem Ammoniak, so erhält man, wie schon erwähnt, einen braunschwarzen Niederschlag, der sich ohne höhere Oxydation abfiltriren und auswaschen lässt und magnetisch ist. Aehnliche Verbindungen sind von Abich analysirt worden; er fand darin 1 Atom Oxydul auf 2 Atome Oxyd $= \dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Fe}}^{2}$, und 3 At. Oxydul auf 4 At. Oxyd $= \dot{\mathrm{Fe}}^{3}\ddot{\mathrm{Fe}}^{4}$, welches letztere wohl ein Gemenge von $2\,\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Fe}}$ mit $1\,\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Fe}}^{2}$ gewesen ist. Sie enthalten Wasser, von dem Abich gefunden zu haben glaubt, dass es immer 1 Atom auf 2 Atome Eisenoxydul entspreche und also gerade hinreichend wäre, um durch seinen Sauerstoff das Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Verbindung zwischen Eisenoxyd und Eisenoxydul beruht offenbar auf der Neigung des Oxyds, sich überhaupt mit Basen zu vereinigen.

Das Eisenoxyd, welches durch kaustisches Alkali niedergeschlagen wird, enthält, wie wir gesehen haben, eine Portion davon, die sich nicht völlig auswaschen lässt. Bei analytischen Versuchen muss es daher durch kaustisches Ammoniak gefällt werden, mit dem es sich auch vereinigt, das aber beim Glühen mit dem Wasser weggeht. Wird Eisenoxyd strenge mit kohlensaurem Natron oder Kali geglüht, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, und Wasser löst dann kaustisches Alkali auf mit Zurücklassung von Eisenoxyd. Dagegen vereinigt es sich fester mit Basen, die von Wasser nicht aufgelöst werden, wovon einige Beispiele angeführt werden mögen. Löst man gleiche Atomgewichte schwefelsauren Kupferoxyds und schwefelsauren Eisenoxyduls zusammen in Wasser auf und fällt die Oxyde dann mit kaustischem Alkali, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, der eine chemische Verbindung von 1 Atom Kupferoxydul und 1 Atom Eisenoxyd ist. An der Stelle von 2 Atomen $\dot{\mathrm{Cu}}\dot{\mathrm{Fe}}$ ist 1 At. $\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}\ddot{\mathrm{Fe}}$ entstanden. Uebergiefst man ihn in einer verschlossenen Flasche mit kaustischem Ammoniak, so löst sich Kupferoxydul-Ammoniak ohne Farbe in der Flüssigkeit auf, während ammoniakhaltiges Eisenoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. — Das Mineral Franklinit ist

eine Verbindung von Eisenoxyd mit Zinkoxyd und Manganoxydul.

Das Eisenoxyd-Oxydul wird auch zu pharmaceutischem Behuf bereitet, auf die Art, dass Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefäfse gelassen und fängt bald an, sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourt's Versuchen, nicht höher als zu + 49° geht. Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas, und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis.* Es enthält neben dem Eisenoxyd-Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat und kohlensaures Eisenoxydul.

Noch eine andere Verbindung der beiden Oxyde wird gebildet, wenn gröfsere Stücke metallischen Eisens längere Zeit einer zur Oxydation des Eisens erforderlichen Hitze ausgesetzt werden. Man nennt das so gebildete Oxyd im Allgemeinen Hammerschlag oder Glühspan. Es wird besonders auf den Eisenstücken erhalten, woraus Platten gemacht und welche, ehe man sie walzt, lange geglüht werden. Die Oxyd-Rinde muss, ehe das zur Platte bestimmte Eisen unter die Walze kommt, mit einem Hammer abgeschlagen werden. Ich habe Gelegenheit gehabt, ein solches Stück Eisen zu untersuchen, welches 24 Stunden lang im Ofen gewesen war. Es war mit einer 1½ Linie dicken Kruste überzogen, auf deren Querbruch man sehen konnte, dass die Masse in zwei bestimmte Lagen getheilt war. Die innere war dunkel, blasig, ohne besonderen Glanz und wurde schwach vom Magnet gezogen. Die äufsere hatte auf der vorderen Seite eine dünne Lage von Eisenoxyd, woselbst sie rothen Strich gab. Ihr Bruch ist dicht, glänzend und hat eine eisengraue Farbe. Sie ist hart und zähe und wird vom Magnet stärker gezogen als die innere Lage. Mosander hat diese beiden verschiedenen Schichten untersucht und gefunden, dass die innere aus 72.92 Proc. Eisenoxydul und 27,08 Eisenoxyd besteht, welche dann in einem solchen Verhältnisse verbunden sind, dass das Oxydul doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd; die Verbindung besteht also aus 6 Atomen Oxydul und 1 Atom Oxyd, $\dot{F}e^6\dddot{F}e$. Die äufsere Schicht dagegen fand Mosander zusammengesetzt aus

64,23 Proc. Oxydul und 35,77 Oxyd; als er aber die äufsere Hälfte der äufsersten Schicht, so wie die innere Hälfte besonders analysirte, fand er, dass die Menge des Oxyds von aufsen nach innen zu abnahm, und dass dieses keine homogene Masse ist, welches dagegen mit der inneren der Fall war. Berthier, welcher diese Schichten nicht einzeln, sondern zusammen und von Oxydkrusten analysirte, welche viel dünner waren, als die von Mosander untersuchten, fand bei seinen Versuchen 34 bis 36 Proc. Oxyd, und schliefst daraus, dass diese Masse eine eigenthümliche, neue Oxydationsstufe des Eisens sei, in welcher sich das Eisen mit einer Quantität Sauerstoff verbinde, welche sich zu dem Sauerstoff im Oxydul verhält, wie 7 : 6; in Folge dessen sich das Eisen, wenn man das Eisenoxyd-Oxydul, wie ich anführte, ebenfalls als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet, mit Sauerstoff in den Verhältnissen 6, 7, 8 und 9 verbinden würde. Berthier hat noch eine Stütze für diese Vermuthung in dem Umstande gesucht, dass, wenn Eisenoxyd ohne Fluss im Kohlentiegel reducirt wird, man eine zusammenhängende Masse erhält, welche zu äufserst, d. h. zunächst der Kohle, aus stahlartigem Eisen besteht, inwendig aber dasselbe Oxyd ist, welches sich auf den Eisenplatten bildet. Es ist indess wahrscheinlich, dass hier, so wie auf letzterem, eine an Oxydul reichere Verbindung dem Eisen zunächst sitze, und man könnte erwarten, dass das Ganze aus derselben Verbindung gebildet sei, woraus die innerste Schicht auf den erwähnten Platten bestand. Es würde übrigens völlig unrichtig sein, für eine in allen Punkten gleich zusammengesetzte, homogene Masse eine Verbindung zu halten, die unter solchen Umständen gebildet wird, dass sie von der einen Seite mit dem einen, und von der anderen mit dem anderen Bestandtheile versehen wird. Die bestimmte Abtheilung in zwei Lagen scheint für die homogene Beschaffenheit einer jeden Lage zu sprechen, obgleich es wohl möglich ist, dass diese Trennung erst während des Erkaltens durch die ungleiche Zusammenziehung der äufseren und inneren Theile entsteht.

4. *Eisensäure.* Werden Eisenfeilspäne oder eins von den Oxyden des Eisens mit Salpeter gemengt und dann in einem hessischen Tiegel einer sehr starken Glühhitze ausgesetzt, so erhält man eine rothe Salzmasse, die sich in Wasser mit einer

mehr oder weniger tief weinrothen Farbe auflöst. Dieses Factum wurde 1802 von Ekeberg entdeckt bei seinen Versuchen, um auszumitteln, ob die damals neu entdeckte Yttererde Manganoxyd enthalte. Ekeberg verglich dies mit dem, was über das Manganoxyd bekannt war, und begnügte sich damit anzuzeigen, dass das Eisenoxyd, gleichwie das Manganoxyd ein Chamaeleon minerale liefere. Als Edwards und Chevillot 16 Jahre nachher die Entdeckung machten, dass das Chamaeleon des Mangans eigentlich auf der Bildung eines mangansauren Salzes beruht, so war Ekeberg's Angabe in eine so allgemeine Vergessenheit gerathen, dass Niemand an die Bildung eines eisensauren Salzes dachte, bis Fremy 1840 die Eigenschaft des Eisenoxyds, ein Chamaeleon zu bilden, von Neuem beobachtete, dessen Erklärung dann aus dem folgte, was Edwards und Chevillot von dem Mangan ausgemittelt hatten.

Die Eisensäure ist in isolirtem Zustande noch nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Basen, und sie besitzt auch in Verbindung mit diesen nur sehr wenig Beständigkeit. Ich kann also nichts über die Säure selbst anführen, sondern ich muss mich an das Wenige halten, was wir über einige wenige ihrer Verbindungen wissen. Insbesondere ist das eisensaure Kali der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welches auf mehrfache Weise bereitet werden kann, sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege.

Auf trockenem Wege kann es am leichtesten und mit der geringsten Mühe erhalten werden, wenn man Eisenfeilspäne oder Eisenoxyd, kohlensaures Kali und Salpeter mit einander mengt und das Gemenge in einem bedeckten Tiegel der Weifsglühhitze aussetzt. Wackenroder schreibt vor, sehr feine Eisenfeilspäne zu wählen und dieselben auf das Genaueste mit ihrer doppelten Gewichtsmenge trockenen Salpeters zu mengen; dann wird ein hessischer Tiegel zwischen Kohlen so erhitzt, dass er schwach, aber sichtbar, 2 Zoll vom Boden hinauf glüht, und das Gemenge in kleinen Portionen nach einander hineingeworfen. Das Hineingeworfene brennt nach einigen Augenblicken mit einer schwachen Detonation ab, nach deren völliger Beendigung erst wieder eine neue Portion eingetragen wird. Nach vollendeter Verpuffung wird die gebildete poröse, aufgequollene Masse mit einem eisernen Spatel herausgenom-

men und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure erkalten gelassen, um das Zerfliefsen derselben zu verhindern, worauf man sie in einer trockenen Flasche mit einem gut schliefsenden Glasstöpsel aufbewahrt. Die auf diese Weise bereitete Masse ist grünlich grau, aber sie giebt mit Wasser eine kirschrothe Lösung. Sie enthält eine Einmengung von salpetrigsaurem Kali, welches sich allmälig auf Kosten der Eisensäure zu salpetersaurem Kali oxydirt, wodurch Eisenoxyd niederfällt und die Flüssigkeit farblos wird. — Fremy bereitet es am besten dadurch rein, dass er Eisenoxyd mit Kaliumsuperoxyd mengt und das Gemenge bis zum Glühen erhitzt, wodurch sich das Eisenoxyd auf Kosten des Superoxyds in Eisensäure verwandelt. Das geglühete Salz ist grauroth.

Auf nassem Wege wird das eisensaure Kali erhalten, *a*) wenn man Chlorgas in ein Gemenge von noch feuchtem Eisenoxydhydrat und starker kaustischer Kalilauge einleitet, wodurch sich Chlorkalium und eisensaures Kali bilden, welches letztere sich in der Flüssigkeit mit rother Farbe auflöst. Setzt man das Einleiten nicht weiter fort, als erforderlich ist, so bleibt ein grofser Theil von dem kaustischen Kali unverändert in der Lösung, und diese erhält sich dann in einem verschlossenen Gefäfse sehr lange Zeit, ohne zersetzt zu werden, und um so besser, je concentrirter sie ist. *b*) Poggendorff fand, dass, wenn man eine starke elektrische Säule durch eine Lösung von kaustischem Kali mit einem Leiter von englischem Gusseisen entladet, die Flüssigkeit durch Bildung von Eisensäure allmälig roth wird, die jedoch bei seinen Versuchen bald nachher anfing sich zu zersetzen. Mit Stabeisen oder mit Stahl gelang es nicht, das Eisen auf diese Weise zu Eisensäure zu oxydiren. Die Ursache davon scheint darin zu liegen, dass das Gusseisen Kohleneisen ist, und dass sich sowohl der Kohlenstoff als auch das Eisen zu Säuren oxydiren, wobei das Eisen als in Statu nascenti befindlich angesehen werden kann, in dem Augenblicke, wo es aus der Verbindung mit Kohlenstoff abgeschieden wird. H. Rose, welcher nachher diese Versuche wieder aufnahm, bestätigt Poggendorff's Erfahrung, dass nur Gusseisen angewandt werden kann, dass aber, wenn die Kalilösung stark ist, die Bildung der Eisensäure fortdauert, ohne dass diese zersetzt wird, wenn man nur durch eine poröse Scheidewand die positive Hälfte von der negativen trennt, in

welcher letzteren sie durch den Einfluss der Elektricität zersetzt werden muss. Rose giefst starke Kalilauge in einen Cylinder von gebranntem unglasirten Porzellan, stellt diesen in ein anderes Gefäfs, welches dieselbe Lauge enthält, setzt in diese letztere eine breite und reine Scheibe von Gusseisen, und in den inneren Cylinder eine andere ähnliche oder einen Leiter von einem anderen Metall. Die erstere wird mit dem + Pole und die letztere mit dem — Pole eines stark wirkenden, Grove'schen oder Bunsen'schen, hydroëlektrischen Apparats verbunden. Nach 24 Stunden ist die Kaliflüssigkeit um den + Leiter herum so dunkelroth geworden, dass sie undurchsichtig ist, und auf dem Eisen sitzen zuweilen kleine Krystalle von eisensaurem Kali. Die erhaltene dunkelrothe Flüssigkeit lässt sich in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel aufbewahren.

Fremy hat angegeben, dass wenn man festes Kalihydrat in der dunkelrothen Lösung von eisensaurem Kali bis zur völligen Sättigung auflöst, das letztere am Ende in Gestalt von dunkelrothen Flocken niedergeschlagen wird, die in der stark alkalischen Flüssigkeit unauflöslich sind. Die Eisensäure hat in dieser Verbindung ziemlich guten Bestand, so lange die Flüssigkeit concentrirt ist. Durch Verdünnung mit Wasser bis zu einem gewissen höheren Grade, fängt sie allmälig an sich zu zersetzen, indem sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas Eisenoxyd niederschlägt. Wird sie in verdünntem Zustande bis zum Sieden erhitzt, so geschieht diese Zersetzung in wenig Augenblicken. Dasselbe findet statt, wenn man das Alkali darin mit einer Säure sättigt, so dass die Eisensäure frei wird. Aber die concentrirte und stark alkalische Lösung verträgt das Kochen, und wird sie mit gesättigten Lösungen von anderen unorganischen Salzen, z. B. Chlorkalium, verdünnt, so zersetzt sie sich nicht durch Kochen, und sie kann selbst durch Papier filtrirt werden, ohne dass sie durch dieses reducirt wird. Ammoniaksalze und alle unorganischen oder organischen Körper, welche Sauerstoff aufzunehmen vermögen, zersetzen die Eisensäure in Eisenoxyd, welches sich entweder niederschlägt, oder in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wenn der Ueberschuss des reducirenden Körpers die Eigenschaft besitzt, dasselbe darin löslich zu machen, wie es z. B. der Fall ist mit Tartrylsäure, Traubensäure, Zucker. Die Eisensäure kann von

dem Kali auf einige stärkere Basen übertragen werden; so z. B. fällt Chlorbarium eisensauren Baryt mit rother Farbe, welches Salz ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne dass es sich zersetzt. Chlorcalcium und Chlormagnesium geben rosenrothe Niederschläge, die aber bald nachher anfangen, sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu zersetzen. Mit den eigentlichen Erden und Metalloxyden scheint die Eisensäure nicht verbunden werden zu können, ohne dass sie sich dabei sogleich zersetzt.

Fremy, Denham Smith und H. Rose haben die Zusammensetzung der Eisensäure auszumitteln gesucht, und, wiewohl keiner derselben recht entscheidende Resultate erhalten konnte, so stimmen sie doch alle darin überein, dass sie sie zusammengesetzt ansehen aus:

	Procente.	Atome
Eisen	53,831 . .	1
Sauerstoff . . .	46,169 . .	3

Atomgewicht: 649,809 = FeO^3 oder $\dddot{Fe}$ *).

Stickstoffeisen. Wird Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul in einem Strome von trockenem Ammoniakgas nach den Vorschriften, welche beim Stickstoffkupfer angegeben worden sind, erhitzt, so entsteht, nach Schrötter's Versuchen, Wasser und Stickstoffeisen, welches aber noch nicht beschrieben worden ist.

Schwefeleisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr grofs. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweifshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in grofsen Tropfen herab. Stellt man auf eine Eisenstange, die zu dieser Hitze gebracht ist, ein Stück Stangenschwefel, von rundem, ovalem oder viereckigem Umkreis, so geht es in wenigen Secunden durch, und das Loch hat die bestimmte Form des Schwefelstücks. Auf Stahl ge-

*) Alle drei Chemiker haben zuweilen nach der Zersetzung der Eisensäure eine grüne Flüssigkeit erhalten, von der die beiden Ersteren vermutheten, dass sie von einem anderen Oxydationsgrade des Eisens herrühre; aber Rose hat gezeigt, dass sie von mangansaurem Kali herrührt, indem das angewandte Eisen nicht manganfrei gewesen war.

schieht dieses noch geschwinder. Das Gusseisen lässt sich aber auf diese Weise weder durchbohren, noch mit Schwefel verbinden, sondern der Schwefel verdampft vollständig. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1. *Eisenuntersulfuret.* Es wird, nach Arfvedson's Versuchen, erhalten, wenn man basisches schwefelsaures Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflige Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es enthält 93,1 Proc. Eisen und 6,9 Schwefel, oder 100 Thle. Eisen nehmen 7,412 Theile Schwefel auf. Es besteht aus 8 At. Eisen und 1 At. Schwefel, Fe^8S. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemenge von 7 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2. *Eisenhalbsulfuret*, gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Es wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten. Schweflige Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeufseren vollkommen ähnlich. Diese Schwefelungsstufe ist in verschiedenen Gemischen von Schwefelmetallen, die sich bei Hüttenprocessen, namentlich dem Silberschmelzprocesse, bilden, enthalten. Es enthält 77,13 Proc. Eisen und 22,87 Schwefel, oder 100 Thle. Eisen nehmen darin 29,648 Thle. Schwefel auf. Es besteht aus 2 At. Eisen und 1 At. Schwefel, $\acute{F}e$, und sein At. wiegt 900,79. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beiden Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3) *Eisensulfuret.* Man erhält es am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten in einem verschlossenen Gefäfse mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weifsglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel in einer anhaltenden Glühhitze abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen

herausgenommen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst wird. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschuss davon anwesend ist, und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel im Ueberschuss vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurücklässt, von der ich weiter unten mehr anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, dass sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschuss von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äufseren, aus Schwefeleisen bestehenden Rinde könnte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit einem Sulfhydrat niederschlägt. Der Niederschlag ist schwarz. Auf einem Filtrum gesammelt und gewaschen, fängt er an, sich aufzulösen, sobald der Ueberschuss des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Ammoniumsulfhydrat, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen lässt, so nimmt er nach einigen Stunden eine grauweifse Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird.

Diese Verbindung kommt im Mineralreich selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in

schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, dass grofse zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, welche dieses Schwefeleisen enthielten, nach einem starken Regen sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. Zu Kilkerran in Ayrshire gerieth aus dieser Ursache vor mehr als 70 Jahren eine grofse Kohlengrube in Brand. Zu Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein sehr mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äufsersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weifsglühen, und die Flamme stieg 100 Fufs aus der Grubenöffnung empor; aber es gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu einem effloresciiten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieser höhere Schwefelgehalt, wozu im Salz der Schwefel fehlt, entsteht dann aus der gleichzeitigen Zersetzung anderer schwefelsaurer Salze, deren Basis sich dabei mit Kohlensäure verbindet. So bildet sich, nach Bischof's Untersuchungen, öfters Schwefeleisen in Flüssigkeiten, die zugleich kohlensaures Eisenoxydul, schwefelsauren Kalk und eine organische Materie aufgelöst enthalten.

Das Eisensulfuret ist eine Schwefelbase. Nach Berthier löst es sich im Schmelzen in seinem zweifachen Gewicht kohlensauren Natrons auf, und bildet damit nach dem Erkalten eine schwarze, krystallinische, magnetische Masse. Es verdient, untersucht zu werden, in welcher Art sich die Bestandtheile darin umgesetzt haben. — Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieses Eisensulfurets mit Kupfersulfuret vor, welche

Buntkupfererz genannt wird, und worin das Kupfersulfuret doppelt so viel Schwefel als das Eisensulfuret enthält. Sie ist nicht immer von einerlei Zusammensetzung, sondern enthält eine gröfsere Anzahl von Atomen des Kupferhalbsulfurets, als von denen des Eisensulfurets.

Das Eisensulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Eisen	63,489 . .	1
Schwefel . . .	36,511 . .	1

Atomgewicht: 550,374 = FeS oder $\acute{F}e$.

4. *Eisensesquisulfuret.* Es kann auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung eines Sulfhydrats tropfenweise gegossen wird. Es bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher beim Trocknen in der Luft zersetzt wird. Man bekommt ihn nicht, wenn das Schwefelsalz in die Eisenauflösung getröpfelt wird, deren Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Schwefelungsstufe kann auch auf trockenem Wege erhalten werden, wenn Eisenoxyd, höchstens bis zu + 100° erhitzt, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich Wasser bildet. Die Operation, welche sehr langsam geht, wird so lange fortgesetzt, als sich noch Wasser erzeugt. Wird während des Versuches die Temperatur erhöht, so wird das Schwefelwasserstoffgas vom Eisen zersetzt, es wird Wasserstoffgas entwickelt und die folgende Schwefelungsstufe erhalten. Man kann sie auch erhalten, wenn künstlich dargestelltes, wohl getrocknetes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich die Masse gelinde erwärmt und Wasser entwickelt wird. Bedient man sich eines feuchten Hydrats, so geht die Zersetzung schnell vor sich, und ohne dass man eine Erwärmung bemerkt. Es muss dann im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich in der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel verwandelt. Aber einmal vollkommen ausgetrocknet, erhält es sich an der Luft unverändert. — Dieses Schwefeleisen hat eine graue, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, besitzt aber keine so gelbe Farbe und nicht so grofsen Glanz wie der gewöhnliche Schwefelkies. Gelinde im luftleeren Raume

erhitzt, erhält es mehr Glanz und eine gelbere Farbe. Es wird nicht vom Magnet gezogen. Beim anfangenden Glühen wird es zersetzt und giebt $^2/_9$ seines Schwefelgehaltes ab, indem es sich in Magnetkies verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und mit Hinterlassung der nächsten Schwefelungsstufe, welche die Form der Stücke beibehält, aber, in noch feuchtem Zustande, so fein zertheilt ist, dass es sich ohne Widerstand mit dem Finger auf die Haut streichen lässt; nach dem Auswaschen und Trocknen aber gewinnt es Festigkeit und Zusammenhang.

Das Eisensesquisulfuret ist ebenfalls eine Schwefelbase. Das Eisen nimmt darin $1^1/_2$ mal so viel Schwefel als im vorhergehenden auf, es ist also in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxyd proportional. Es besteht aus

	Procente.	Atome.
Eisen	53,69 . .	2
Schwefel . .	46,31 . .	3

Atomgewicht: 1303,13 $= Fe^2S^3$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$. Wenn sich die beiden Elemente bis zum Maximum oxydiren, so entsteht daraus schwefelsaures Eisenoxyd.

Dieses Schwefeleisen kommt im Mineralreich in Verbindung mit der ersten Schwefelungsstufe des Kupfers vor und bildet damit das häufigste Kupfererz, den sogenannten Kupferkies. Das Eisen ist darin mit 3mal so viel Schwefel als das Kupfer verbunden, oder er enthält 1 Atom von jedem Schwefelmetall, $\acute{\mathrm{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$. Zuweilen kommt es mit noch mehr Kupferhalbsulfuret verbunden vor, und es hat dann das Ansehen von Buntkupfererz, z. B. in Condorra Mine, bei Camborne in Cornwall, wo es die Zusammensetzung $= \acute{\mathrm{Cu}}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$ hat.

5. *Eisenbisulfuret.* Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt den Schwefel bei einer Temperatur ab, die nicht bis zum Glühen geht, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkeles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen, und von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht im Geringsten angegriffen wird. Nach Wöhler wird es krystallisirt erhal-

46*

ten, wenn man Eisenoxyd, Salmiak und Schwefel wohl vermengt und in einem Glaskolben im Sandbade bei einer Temperatur erhitzt, die gerade zur Verflüchtigung des Salmiaks hinreicht. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser übergossen, und das Lockere abgeschlämmt, wobei kleine messinggelbe Octaëder vom Bisulfuret zurückbleiben. Man erhält diese Schwefelungsstufe auch so, dass Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer Hitze ausgesetzt werden, die über + 100°, aber nicht bis zum vollen Glühen geht. Bei der ersten Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Oxyd bildet sich sowohl schweflige Säure als Wasser, und da das schwefligsaure Gas eine Portion Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geht das Wasser von Schwefel stark milchig über. Dabei fängt folglich sich eine der niedrigeren Schwefelungsstufen zu bilden an, die sich dann aber auf Kosten des Gases mit mehr Schwefel verbindet und freies Wasserstoffgas entwickelt. Die Operation ist beendigt, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wählt man zu diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisenoxydul, so werden diese zersetzt, ohne ihre Form zu verändern, und man erhält Schwefeleisen in einer fremden Krystallform, welches den Glanz des natürlichen Krystalles und zum Theil auch seine Durchgänge behält, wenn der Krystall natürliche Spaltungen gehabt hat, die aber noch zusammenhielten. Eine ähnliche Erscheinung trifft man bisweilen im Mineralreich, dass nämlich eine krystallisirte Verbindung, mit Beibehaltung ihrer Form, in eine andere übergegangen ist, was man dann Afterkrystalle, *Epigenie*, nennt. Es ist z. B. etwas sehr Gewöhnliches, dass man, wie schon oben erwähnt, Schwefeleisen in Eisenoxydhydrat, $\dot{H}\ddot{F}e$, verwandelt findet, welches die Form des Schwefeleisens beibehalten hat. Diese Krystalle sind goldhaltig und man vermuthet, dass irgend eine elektrisch-chemische Wirkung des Goldes die Veränderung verursacht habe, welche indess, hinsichtlich des Verschwindens des Schwefels, schwer zu erklären ist. Ein ähnlicher Fall findet mit dem auf die zuvor angeführte Weise dargestellten Schwefeleisen statt, dass nämlich das Schwefeleisen, wenn die Operation unterbrochen wird, noch ehe sich alles bis zum Maximum mit Schwefel verbunden hat, und folglich noch et-

was auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe übrig ist, sich an der Luft, zumal wenn sie feucht ist, innerhalb weniger als 48 Stunden mit einer weifsen Vegetation von Salzkrystallen überkleidet, welche schwefelsaures Eisenoxydul sind, und welches so lange fortfährt, bis das übrig bleibende in Eisenbisulfuret verwandelt ist. Diese schnelle Wirkung bei einem grofsen Gehalt der Verbindung an Bisulfuret, und die nicht stattfindet, wenn die Einmengung von letzterem nur unbedeutend ist, scheint eine Folge der starken elektronegativen Relation des Bisulfurets zu der niedrigeren Schwefelungsstufe zu sein. Sicher beruht die Eigenschaft der natürlich vorkommenden Verbindung, zu verwittern, auf einem ganz gleichen Grunde.

Das Eisenbisulfuret ist eins der verbreitetsten Mineralien; es bildet den sogenannten Schwefelkies. Der Schwefelkies hat eine hell messinggelbe Farbe und vollkommenen und starken Metallglanz. Er findet sich theils derb, aber sehr oft auch krystallisirt in Würfeln und verschiedenen, davon abgeleiteten Formen. Zuweilen findet man dieses Sulfuret aber auch in Formen, die zu einem ganz anderen Krystallisationssystem gehören. Diese Varietäten, welche man Wasserkies (Strahlkies, Speerkies) nennt, zeichnen sich aus durch eine mehr graulich oder grünlich gelbe Farbe; sie haben genau dieselbe Zusammensetzung wie der Schwefelkies, von dem sie also nur isomerische Modificationen sind. Das specif. Gewicht des Schwefelkieses ist 4,981, und seine Härte so grofs, dass er mit dem Stahle Funken giebt. Er ist nicht magnetisch. Von Säuren, aufser Salpetersäure, Königswasser und kochender concentrirter Schwefelsäure, wird er nicht angegriffen. An der Luft geglüht, verwandelt er sich in rothes Eisenoxyd. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen verliert er eine gewisse Menge Schwefel, und verwandelt sich in das folgende Schwefeleisen.

Das Eisenbisulfuret besteht aus:

	Procente.	Atome.
Eisen	46,508 . .	1
Schwefel . . .	53,492 . .	2

Atomgewicht: 752,149 = FeS^2 oder $\overset{\prime\prime}{Fe}$.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und deswe-

gen Magnetkies genannt. Man hielt ihn lange für gleich zusammengesetzt mit dem Eisensulfuret, bis Stromeyer zeigte, dass er, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurücklässt, und dass 100 Thle. Eisen darin mit 68 Thln. Schwefel verbunden sind. Stromeyer fand weiter, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuss von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuss austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Thln. Eisen mit 68 Thln. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, dass sie zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber gehen wir bei der Berechnung von der Annahme aus, dass es aus einer Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sei, so stimmt jene Zusammensetzung mit einem solchen Verhältniss überein, dass es eine Verbindung von Eisenbisulfuret mit einer Quantität Eisensulfuret ist, welches letztere 3mal so viel Schwefel als ersteres enthält. Es lässt sich übrigens auf zweierlei Weise zusammengesetzt betrachten: entweder als eine Verbindung von 1 Atom Bisulfuret mit 6 At. Sulfuret, $\overset{\prime}{\text{Fe}}{}^{6}\overset{\prime\prime}{\text{Fe}}$, oder als eine Verbindung von 5 At. Sulfuret mit 1 At. Sesquisulfuret, $\overset{\prime}{\text{Fe}}{}^{5}\overset{\prime\prime\prime}{\text{Fe}}$. — Diese Verbindung ist es, welche sich fast immer bei der künstlichen Darstellung von Schwefeleisen bildet.

Das künstliche Schwefeleisen, welches man in der Chemie häufig zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas anwendet, kann auf mehrfache Weise bereitet werden.

1. Man vermischt Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, innig mit Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefäſse; es entwickelt sich schwefligsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück.

2. Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweiſshitze erhalten hat und Funken sprüht; alsdann nimmt man sie heraus und bestreut sie über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel. Das geschmolzene Schwefeleisen flieſst in die Schale, wird abgekühlt,

und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden.

3. Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weifsglühhitze, und führt das heifse Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen fliefst herab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hineingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren, bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten. Da Thontiegel bei diesem Versuche gewöhnlich bersten, so bedient man sich am besten eines aus Gusseisen gemachten Gefäfses.

4. Man erhitzt in einem hessischen Tiegel Eisendrehspäne bis zum starken Glühen, und wirft dann eine hinreichende Menge von Schwefel darauf. Das Eisen entzündet sich, und das gebildete Schwefeleisen geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Allein das so bereitete Schwefeleisen enthält öfters freies Eisen eingemengt, und entwickelt daher bei der Auflösung zugleich freies Wasserstoffgas.

Es ist wahrscheinlich, dass sich Eisenbisulfuret und Sulfuret in noch anderen, als den genannten, Verhältnissen verbinden können.

Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 Proc. Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, dass beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, dass Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen Wege mit noch gröfseren Mengen Schwefel verbunden werden könne, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Auflösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen bestimmte Grenzen habe, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem anderen. Eine sehr geringe Menge Schwefel, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommt, zerstört in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit und macht es rothbrüchig; und es ist zu diesem

Fehler des Eisens so wenig Schwefel hinreichend, dass er nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann *).

Eisen und Schwefel wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf einander, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefäfsen ein Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz verändert. $\frac{1}{4}$ Loth Schwefel und $\frac{1}{2}$ Loth Eisenfeile, die mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und auf einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die $1\frac{1}{2}$ Quart Luft fasst, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff auf, mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Art fing Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man aus Eisenfeile mit halb so viel Schwefel und mit Wasser einen dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an, nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heifs, dass sie sich entzündet. Bedient man sich bei dieser Gelegenheit einer gröfseren Masse, von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche man in den Boden eingräbt und worüber man die Erde etwas fest stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulcane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen Schwefel und Eisen rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulcanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Producte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, dass es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann **). Das gewöhnliche Schwefeleisen

*) Wenn rothbrüchiges Eisen, bis zum Glühen erhitzt, in Wasser getaucht wird, haben die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffgas. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen, mit Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffgas, woran auch die Arbeiter diesen Fehler erkennen.

**) Ich darf hier Davy's kühne Muthmafsung nicht vorbeigehen, dass im

des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel enthält, dass, wenn dieser zu Säure oxydirt werden würde, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen könnte, entstände; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel liefern, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand ist Ursache, dass das Eisenbisulfuret weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und Königswasser), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, dass der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen wirkt.

6. *Eisensulfid* konnte, so wenig wie die Eisensäure, bis jetzt für sich dargestellt werden, aber nach H. Rose wird es mit Schwefelkalium verbunden erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von eisensaurem Kali leitet, die jenes absorbirt, während sich die Flüssigkeit dunkler färbt und zuletzt schwarz wird. Verdünnt man sie dann mit viel Wasser, so dass sie durchsichtig wird, so hat man eine klare dunkelgrüne Lösung von Kalium-Sulfoferrat, welches nicht zersetzt wird, weder durch stärkere Verdünnung noch durch Kochen. In concentrirter Gestalt wird es dagegen durch Kochen zersetzt, indem sich schwarzes Schwefeleisen niederschlägt, während das Schwefelkalium in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht. Die verdünnte Lösung hat nahe bei ihrem Siedepunkte eine braune Farbe, aber sie geht beim Erkalten wieder in Grün zurück. Sie kann lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden, selbst in einem offenen Gefäfse. Bei analytischen Versuchen hat man diese Verbindung oft hervorgebracht, ohne sie zu kennen, wenn nämlich Eisenoxydlösungen mit Ammoniumsulfhydrat, welches durch lange Aufbewahrung in ein Bisulfuret übergegangen ist, niedergeschlagen werden,

Innern der Erde vielleicht Legirungen der metallischen Radicale der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen enthalten sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulcane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulcanischen Producten zusammenschmelzen.

wodurch dann die geklärte Flüssigkeit dunkelgrün wird und sich nicht eher, als nach anhaltender Digestion in offener Luft von dem Eisensulfid befreien lässt.

Ehe ich die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte über eine Verbindung sagen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmilzt man rothes Eisenoxyd mit Schwefel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, aber so lange fortgesetzt wird, dass der überschüssig zugesetzte Schwefel abdestillirt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, und es bleibt ein dunkeles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefäfsen aus gröblich gepulvertem Schwefelkies den Schwefel austreibt, wobei die geglühete Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

Phosphoreisen. Es bildet sich leicht, wenn man Eisen mit Phosphorsäure und Kohlenpulver zusammenschmilzt, oder, nach Wöhler, wenn man ein Gemenge von 4 Thln. Eisenfeilspänen, 5 Thln. weifsgebrannten Knochen, $2\frac{1}{2}$ Thl. feinem Quarzsand und 1 Thl. Kohlenpulver einer zum Schmelzen des sich bildenden kieselsauren Kalkes hinreichenden Hitze aussetzt. Das so erhaltene Phosphoreisen hat eine weifsere Farbe als Stahl, ist aufserordentlich hart und sehr politurfähig, aber ganz spröde. Es ist leichtflüssiger als Roheisen und krystallisirt beim Erstarren nicht selten in prismatischen Krystallen. Es scheint sich nach allen Verhältnissen mit Eisen zusammenschmelzen zu lassen. Ein bestimmt proportionirtes Phosphoreisen erhält man, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird *). Man bekommt ein geflossenes Metall-

*) Bei diesem Versuche muss man einen Ueberschuss des phosphorsauren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und

korn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als der Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen. Dieses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Es besteht aus 77 Thln. Eisen und 23 Thln. Phosphor. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; es besteht also aus 4 Atomen Eisen und 2 At. Phosphor, ₣^2P; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient, versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Nach H. Rose bildet sich mit grofser Leichtigkeit eine Art Phosphoreisen, wenn gepulverter Schwefelkies, $\overset{\prime\prime}{Fe}$, in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas bei einer Temperatur erhitzt wird, die für sich zur Zersetzung des Schwefelkieses unzureichend wäre. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas und es bleibt ein schwarzes, pulverförmiges Phosphoreisen zurück, welches in Chlorwasserstoffsäure völlig unlöslich, aber in Salpetersäure und Königswasser löslich ist. Seine Zusammensetzung ist so, dass sie sich durch die Formel Fe^3P^2 oder $FeP + FeP$ ausdrücken lässt.

Eine geringe Menge Phosphoreisen, in einer gröfseren Menge metallischen Eisens aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, dass es bei der gewöhnlichen Temperatur leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders

Phosphoreisen. Wird dieses mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gusswaaren benutzt werden kann, aber zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weifses Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, dass das weifse Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, hielt es für ein eigenes Metall, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, dass dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, dass das weifse Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

Kohlenstoffeisen. Das Eisen hat eine grofse Verwandtschaft zum Kohlenstoff; allein die verschiedenen Verbindungs-Verhältnisse zwischen beiden Körpern sind noch nicht gehörig untersucht. Früher hielt man den Graphit für ein mit Kohlenstoff übersättigtes Eisen; ich habe aber schon bei der Geschichte des Kohlenstoffs angeführt, dass der Graphit nur eine besondere Form des Kohlenstoffs ist, dass er zufällig Eisen enthalten kann, dass aber das Metall nicht wesentlich zu seiner Natur gehört. Die höchsten Kohlenstoff-Verbindungen des Eisens werden gebildet, wenn pflanzensaure Eisensalze in verschlossenen Gefäfsen der trockenen Destillation unterworfen werden. Die hierbei zurückbleibenden Verbindungen sind jedoch bis jetzt kaum untersucht worden, weil man sie für blofse Gemenge von Kohle mit Eisenoxydul hielt. Die einzigen Verbindungen der Art, auf die man bis jetzt aufmerksam gewesen ist, sind die, welche durch Zersetzung der wasserfreien Eisen-Doppelcyanüre bei hoher Temperatur gebildet werden. Die von den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden gebildeten Doppelcyanüre werden in der Glühhitze in der Art zersetzt, dass der Stickstoff des Eisencyanürs gasförmig entweicht, und das Eisen mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden zurücklässt, während das alkalische Cyanür unverändert bleibt. Die Doppelcyanüre mit den Radicalen der alkalischen Erden hinterlassen schon bei einer Hitze Kohleneisen,

welche das Glas noch aushält; allein die mit den Radicalen der Alkalien erfordern dazu eine weit höhere Temperatur. Wird die geglühete Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das alkalische Cyanür auf, und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Eisen-Ammoniumcyanür, wenn man es in einer Retorte destillirt. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich Cyanammonium und darauf Stickgas. Wird zu Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es gleichsam in Brand und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen, aber nur ganz vorübergehend. War ein Theil des Cyaneisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und es wird Stickgas mit Heftigkeit ausgestofsen. Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art, wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird, und beruht darauf, dass das Kohleneisen von einer isomerischen Modification zur anderen übergeht. Das erhaltene Kohleneisen ist ein lockeres, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere 4mal so viel Sauerstoff als das erstere aufnimmt; es besteht also aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Kohlenstoff, FeC^2. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefäfsen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein wenig Cyanammonium und sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3mal so viel Sauerstoff als das Eisen auf, und 100 Thle. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Thle. rothes Eisenoxyd. Es besteht demnach aus 2 At. Eisen und 3 At. Kohlenstoff, FeC^3. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniss stehen, wie im kohlensauren Eisenoxydul, d. h. worin 1 At. Eisen mit 1 At. Kohlenstoff verbunden wäre. Ich muss hierbei an das ähnliche Verhalten erinnern, welches beim Cyansilber (Bd. 1. S. 335) entsteht, wenn

daraus Paracyansilber gebildet wird, und hinzufügen, dass das Eisen nicht den Stickstoff zurückhält, sondern dass dieser beim Glühen weggeht und Kohleneisen zurücklässt.

Das Eisen löst Kohlenstoff im Schmelzen auf, und diese Lösung wird in unseren Hohöfen hervorgebracht. Das Erz wird in dem oberen Theile des Hohofens durch Kohlenoxydgas zu metallischem Eisen reducirt, und dieses vereinigt sich darauf mit Kohlenstoff auf zweierlei Weise: theils durch unmittelbare Berührung mit glühenden Kohlen bei einer hohen Temperatur, theils dadurch, dass in den heisseren Theilen des Hohofens das Eisen aus dem Kohlenoxydgase Kohlenstoff wegnimmt, wodurch dasselbe in Kohlensäuregas verwandelt wird. Le Play und Laurent geben an, dass wenn man das eine Ende eines, in einen geeigneten Ofen gelegten Porzellanrohrs luftdicht verschliefst, dann in das Rohr ein Stück Eisenerz und ein Stück Kohle einlegt, beide auf besonderen Porzellangefäfsen, so dass sie nicht mit einander in Berührung kommen können, und in das offene Ende des Rohrs mittelst eines Korks ein gebogenes Glasrohr befestigt, welches in Quecksilber eingeführt wird, und nun die Stelle des Rohrs, welche die beiden Porzellangefäfse enthält, mehrere Stunden lang stark glühend erhält, das Eisenerz zuletzt in Kohleneisen übergeht. Der Vorgang dabei ist folgender: die Luft in dem Rohre verwandelt ihren Sauerstoff auf Kosten der Kohle in Kohlenoxydgas, welches dann auf Kosten des Eisenoxyds in Kohlensäuregas verwandelt wird, das wiederum Kohlenstoff von den Kohlenstücken aufnimmt und von Neuem in Kohlenoxydgas zurückkehrt. Hierdurch entsteht nun Kohlenoxydgas auch auf Kosten des Sauerstoffs in dem Eisenoxyde, das Volum des Gases wird vermehrt, und von Zeit zu Zeit geht eine Gasblase durch das Ableitungsrohr weg. Im Anfange findet nur die Reduction des Eisens statt, aber nachdem diese Fortschritte gemacht hat, wird nach jenen Angaben das Kohlenoxydgas durch das metallische Eisen zersetzt, welches aus dem Gase die Hälfte seines Kohlenstoffs wegnimmt, die es nach der Verwandlung in Kohlensäuregas von der Kohle wieder aufnimmt, und dies dauert dann so lange fort, bis das Eisen zuletzt auf einen bestimmten Verbindungsgrad mit Kohlenstoff gekommen ist, wo dann alle weitere Wechselwirkung aufhört.

Was auf diese Weise hervorgebracht wird, ist eine wahre

chemische Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen; wird diese aber dann in Berührung mit Kohle geschmolzen, so löst sie einige Procente von ihrem Gewicht davon auf, wovon der gröfste Theil, ehe das geschmolzene Eisen bis zum Erstarren erkaltet, wieder in Schuppen auskrystallisirt, die oft sehr grofs werden können, wenn die Erkaltung langsam geschieht, und um welche dann die chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen erstarrt, zu einer dunklen, im Bruche schuppigen Masse, die von Hammerschlägen Eindrücke annimmt und sich platt schlagen lässt. Giefst man dagegen die geschmolzene Auflösung von Kohlenstoff in Kohleneisen sogleich in kaltes Wasser aus, so erstarrt sie augenblicklich zu einer weifsen, spröden und harten Masse, deren Ecken Glas schneiden.

Was wir Roheisen nennen, ist eine solche Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff, welche leichter schmilzt als geschmeidiges Eisen, und welche daneben eine gröfsere oder geringere Quantität von Kohle aufgelöst hat, die darin in Schuppen abgesetzt ist. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a*) Schwarzes Roheisen; es hat eine dunkele Farbe, ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, worin man deutlich eingemengte Graphitschuppen sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen, und setzt beim langsamen Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die gröfste Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Product im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu grofsen Verhältniss gegen das Erz aufzugeben. *b*) Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und lässt sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Gusswaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu grofsen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt, so wird es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt. *c*) Weifses Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu grofsen Erzsatze gegen die Kohle entstanden, in

welchem Falle es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweiſs, so hart, dass es Glas ritzt, spröde, und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr groſse Krystallflächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstähltem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, dass das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte anfangs, dass das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle in geschmeidiges Eisen verwandelt würde. Réaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, dass das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, dass die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und dass man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls, oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, und das Eisen von der im Wasser befindlichen Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlscrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum $1/4$ Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an, so heiſs zu werden, dass das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und dass man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Macculloch hat nachher bemerkt, dass dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und dass er sich unter Aufnahme von Sauerstoff-

gas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, dass, je dunkler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwickelt wird, und er schloss daraus, dass das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches aufserdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten müsste. Aus Bergman's Versuchen schloss man später, dass das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu beweisen gesucht haben, dass eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir von der Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs, auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke, abgeleitet haben. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, dass das Roheisen Kohlenstoff enthält, weshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist, und theils darin, dass der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage condensirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas, worin der Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das er als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Thln. Eisen, 4,57 Thln. Mangan (einen kleinen Gehalt von Kiesel und Magnesium eingerechnet) und 3,9 Thln. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hierbei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält aufserdem immer ein wenig Kiesel, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom, oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt

sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, dass das Gas durch den Alkohol gehen muss, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchig, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich aus dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer gewissen Menge Wasserstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungsröhre absetzt, so dass, wenn man Wasser hineingiefst, dieses abfliefst, eben so wie es auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Leitet man das Wasserstoffgas durch eine Flasche, auf deren Boden sich eine Schicht von concentrirter Schwefelsäure befindet, indem man das Ableitungsrohr gerade die Säure berühren lässt, so absorbirt nach Schrötter diese das Oel, und das Wasserstoffgas tritt geruchlos wieder heraus, bis die Säure anfängt mit dem Oel gesättigt zu werden. Die Säure färbt sich dadurch anfangs gelb und nachher dunkelroth. Tropft man die so gesättigte Säure in eine gröfsere Menge von kaltem Wasser, so lässt sie das Oel fahren, welches sich allmälig abscheidet und nach der Ansammlung grünlich und etwas consistent ist. Es riecht nach Petroleum und scheint dieselbe Zusammensetzung wie dieses zu haben, d. h. eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, ohne Sauerstoff, zu sein. Das auf diese Weise angesammelte Oel ist jedoch verschieden von dem, welches aus dem Alkohol niedergeschlagen wird. Die Schwefelsäure hat nämlich die Eigenschaft, mehrere flüchtige Oele aufzulösen, ohne sie zu zersetzen; werden sie aber nachher durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen, so befinden sie sich in einer ganz anderen isomerischen Modification, und haben dann gewöhnlich einen höheren Siedepunkt als vorher. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, aufs Filtrum genommen, fettig aussieht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oeles enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselsäure, und wenn das Eisen Phosphor oder Arsenik enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, dass Chlorwasserstoffsäure einen weniger kohlehaltigen Rückstand und weniger Oel bildet; wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand

giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure grau und bisweilen weifs. Löst man das Gusseisen in Salpetersäure oder in Königswasser auf, so entwickelt sich Stickoxydgas und etwas Kohlensäuregas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Die Abscheidung dieser Schuppen beweist, dass in der zusammengeschmolzenen Roheisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich krystallinisch ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Werden diese Schuppen mit starker Salzsäure gekocht, so löst sich darin Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, während die Schuppen zu einem schwarzen Pulver zerfallen. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber von Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten löslichen Humins, welches sich in der Dammerde befindet, und welches einer der letzten Stoffe ist, in welche organische Körper während der Verwesung übergehen. Er enthält Stickstoff, wenn Königswasser zur Auflösung angewandt wurde, und hat Charaktere einer Säure, wie ich bei der freiwilligen Zersetzung der Pflanzenstoffe näher angeben werde. Es ist merkwürdig, dass, wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung findet, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, dass dieser Stoff sich sowohl auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs des Wassers und des Sauerstoffs und Stickstoffs der Salpetersäure, als durch Aufnahme von Magnesium und Kiesel in den unbekannten Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen wer-

den, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten huminartigen Stoffs her.

Für die Eisenfabrication ist es oft nützlich, die Zusammensetzung des erzeugten Gusseisens zu erfahren. Wie diese Untersuchung geschieht, werde ich im letzten Bande, Artikel Analyse, anführen.

Stahl ist ein kohlehaltiges Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt als das Roheisen, und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden, und danach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen einige Zeit lang unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt der Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Process die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale, dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweifst, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen schichtweise mit Kohlenpulver in grofse, wohl verkittete Kasten gelegt und mehrere Tage der Weifsglühhitze ausgesetzt werden, so nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, dass dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, dass sowohl ein zu lange fortgesetztes, als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und dass also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äufsersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl oder Cementstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge gröfserer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmi-

gen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat. Anstatt das Eisen in Kohlenpulver zu cementiren, bereitet Macintosh Brennstahl, indem er das Eisen in einem langsam fortschreitenden Strom von Kohlenwasserstoffgas (von der Art, die man zur Gasbeleuchtung anwendet) erhitzt. Es wird dadurch weit geschwinder in Stahl verwandelt, und indem man den Zufluss des Gases hemmt und die Hitze fortsetzt, vertheilt sich die Kohle gleichförmiger. Das Eisen zerlegt das Gas, nimmt Kohle daraus auf und kann zuletzt in Gusseisen verwandelt werden.

Wenn Brennstahl, dessen äufsere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gussstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vorzug hat, dass er durch seine ganze Masse hindurch von gleichartiger Beschaffenheit ist und sich also zu Instrumenten und polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine kleine Beimischung von Mangan und Phosphor und vielleicht auch Arsenik nöthig. Daher geben alle manganhaltigen Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, dass Kohle aus thierischen Stoffen, in gewissem Verhältniss zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Kiesel und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor Kurzem gezeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, was besonders für schneidende Instrumente wichtig ist, und Berthier hat das Nämliche vom Chrom erwiesen. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber ist hierzu um so leichter anwendbar, da nicht mehr als $1/_{500}$ vom Gewicht des Stahls an Silber hierzu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Eisen. Sein specifisches Gewicht ist 7,8 bis 7,9. Er kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden, und erfordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er lässt sich leichter als Eisen zerbrechen, und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckerig, sondern ebener, feinkörnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerspringen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Bei diesem Verfahren, bekannt unter dem Namen: das Härten des Stahls, springt der an ihm haftende Glühspan ab und seine Oberfläche wird rein, was nicht bei dem Eisen der Fall ist, das aufserdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Mafsgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer z. B., dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn darauf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, wobei das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit dem Strohgelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dickere Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll. Die erste gelbe Anlauffarbe passt für Meifsel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meifsel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Be-

handlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande nicht die Zähigkeit des Eisens hat, so schweifst man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, dass man sie in Wolle oder Hornspäne einwickelt, oder auch das Eisen mit einem feuchten Lappen reibt und es darauf mit feingeriebenem Kaliumeisencyanür überpudert und eine Weile damit glüht, worauf es herausgenommen, gehärtet und polirt wird. Nach Gautier kann man schon fertige eiserne Gegenstände leicht in Stahl verwandeln, wenn man sie in gepulverte Bohr- oder Drehspäne von Gusseisen einpackt und glüht. Die Stahlbildung soll auf diese Weise schneller und bei geringerer Hitze vor sich gehen, als nach der gewöhnlichen Methode.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen Wootz aus Bombay eingeführt wird, und vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. Faraday hat gefunden, dass dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Kiesel enthält, und hat ihn nachzumachen gelehrt. Faraday und Stodart fanden, dass, wenn ein Roheisen von grofsem Kohlengehalte (das von ihnen angewandte war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 Proc. Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt, und man ein weifses, feinkörniges und sprödes Korn erhält, welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 Proc. Thonerde gab. 70 Thle. Brennstahl wurden bei einem Versuche mit 4 Thln. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Thle. Stahl mit 6,7 Thln. derselben Legirung geschmolzen. Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wo-

bei die Krystalle unter dem Hammer ausgedehnt werden, ohne dass ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar werden. Bréant hat indess zu zeigen gesucht, dass Aluminium kein nothwendiger Bestandtheil von damascirtem Stahl sei, und er hat von 100 Thln. Stabeisen und 2 Thln. gebranntem Kienrufs einen guten Gussstahl zusammengeschmolzen, der nach dem Ausschmieden durch Aetzung mit Säure damascirt wurde. 100 Thle. graues Gusseisen, gemengt mit einem Oxyd, welches durch Glühung von 100 Thln. Drehspänen von demselben Gusseisen gebildet war, und geschmolzen, gaben ebenfalls einen ähnlichen Stahl. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht, indem man annahm, dass seine Figuren durch Zusammenschweifsung von Eisen und Stahl entständen. Man schweifst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreifte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat, und je länger sie ausgestreckt werden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Gussstahl 0,012 Kohlenstoff, in gewöhnlichem Gussstahl 0,01, in härterem Stahl 0,011, in brüchigem Stahl 0,02, in weifsem Roheisen 0,04, in fleckigem Roheisen 0,05, und in schwarzem Roheisen 0,067. Bromeis fand im Stabeisen 0,318 bis 0,66 von 1 Proc., in verschiedenen Sorten von Stahl 0,496 bis 1,70 und im Roheisen 2,55 bis 3,82 Procent Kohlenstoff.

Boreisen. Mit Bor scheint sich das Eisen nur schwer verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotils und L. Gmelin geben an, dass Eisen, mit

Borsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Bor verbunden, eine weifsere Farbe erhalten, und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse borsaures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als borsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weifse, metallische Masse, die sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöste, und Borsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Borsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Lassaigne dagegen will auf diesem Wege ein wirkliches Boreisen erhalten haben. Er fällte neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit einer Auflösung von Borax, presste die Flüssigkeit aus dem Niederschlage aus, formte daraus einen Cylinder und setzte diesen, nach dem Trocknen, in einem Strome von Wasserstoffgas der Weifsglühhitze aus. Das so erhaltene Boreisen war silberweifs, hatte einen silberweifsen glänzenden Bruch, von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurde es nur schwierig aufgelöst, angeblich, weil abgeschiedenes Bor die weitere Einwirkung hinderte. Aber wie sich dieses Boreisen zu kochendem Wasser verhalten hätte, hat Lassaigne nicht untersucht. Er fand es aus 77,40 Proc. Eisen und 22,57 Bor zusammengesetzt, was aber der Zusammensetzung des gefällten borsauren Eisenoxyds nicht entspricht.

Kieseleisen. Mit Kiesel verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselsäure mit Eisenfeilspänen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Kiesel scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 Proc. nicht übersteigt. Ich habe Kieseleisen gehabt, welches nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure 19 Procent Kieselsäure gab, und dieses Eisen war sehr weich und liefs sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern.

Legirungen des Eisens. Das Eisen ist fähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit *Kalium* und *Natrium* verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt.

Mit *Beryllium* soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspäne zusammengeschmolzen werden. Mit *Calcium* habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit *Magnesium* erhielt ich deutlichere Zeichen einer Verbindung. Dass sich das Eisen mit *Aluminium* verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen.

Mit *Selen* verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in glühendem Zustande von Selendämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich, und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selen absorbirt. Das gebildete Seleneisen ist dunkelgrau, mit einem Stich in's Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch körnig. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selen ab, und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwickelung von Selenwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selen, und erhitzt es, bis der Ueberschuss von Selen abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selen verbundenes Eisen, welches von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschuss von Selen abgiebt.

Das *Tellureisen* ist noch nicht genau untersucht. Man erhält es leicht, wenn tellurigsaures Eisenoxyd bei gelinder Hitze mit Wasserstoffgas reducirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Tellurwasserstoffgas und, wenn das Salz überschüssige tellurige Säure enthielt, mit Zurücklassung von Tellur aufgelöst.

Mit *Arsenik* vereinigt sich das Eisen leicht; die geschmolzene Verbindung ist spröde und, bei einem gröfseren Arsenikgehalt, unmagnetisch. Erhitzt man 100 Thle. Eisenspäne mit 200 Thln. Arsenik in einer Retorte bis zum Glühen, so behalten sie, ohne zu schmelzen, 136 Thle. Arsenik zurück. — In der Natur kommt ein Arsenikeisen vor, welches weifs, krystallinisch und spröde ist, und aus 1 At. Eisen und 2 At. Arsenik, Fe$\overline{As}$, besteht. Es bricht bei Reichenstein in Schlesien, wo es zur Gewinnung eines sehr grofsen Theils der im Handel vorkommenden arsenigen Säure gebraucht wird. Im Mineralreich findet sich ferner ziemlich häufig eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen, bekannt unter dem Namen Arse-

nikkies oder Misspickel. Es ist ein weifses, metallisch glänzendes, öfters in Rhombenoctaëdern krystallisirt vorkommendes Mineral. Das Eisen ist darin zwischen Arsenik und Schwefel gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, jedes für sich mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würden. Es enthält also, gleich den entsprechenden Nickel- und Kobalt-Verbindungen, ein Atom von jedem Element, und seine Zusammensetzung kann durch $FeS^2 + FeAs$ ausgedrückt werden. Erhitzt man den Arsenikkies in einem Destillationsapparate bis zum Glühen, so giebt er zuerst ein wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich Eisensulfuret, und zwar arsenikfrei, zurück.

Das Eisen kann sich mit *Chrom* verbinden, und dieses wird nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chrom haltigen Erzen gewonnen war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenzuschmelzen. Er mengte 10 Theile natürliches Chromeisen mit 6 Thln. Eisen-Glühspan und 10 Thln. metallfreiem Glase, und schmolz das Gemenge bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel, wobei er 7 Thle. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniss mit Stahl verbunden, dass dieser einen Gehalt von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Chrom enthielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein, und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, dass dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könne.

Das Eisen verbindet sich leicht mit *Molybdän*. Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Thl. Eisen mit 2 Thln. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch.

Auch mit *Wolfram* kann das Eisen zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch.

Mit *Antimon* kann sich das Eisen verbinden, aber in offenem Feuer verdampft das Antimon. Die Verbindung ist weifs, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen.

Mit *Tantal* verbindet sich das Eisen leicht, wenn die Tantalsäure mit Eisenfeilspänen in einem Kohlentiegel zusammengeschmolzen wird; die Verbindung ist so hart, dass sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterlässt pulverförmiges Tantalmetall.

Mit *Titan* scheint das Eisen nicht zusammenschmelzbar zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Titan gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue, mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen.

Mit *Gold* verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Thle. Gold mit 1 Thl. Eisen geben eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weifse Verbindung von 16,885 spec. Gewicht, welches geringer als das Mittel der specif. Gewichte beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchett's Berechnung geben 1000 Volumentheile vor der Zusammenschmelzung nach derselben 1014,7 Theile. Die Legirung von 3 Theilen Eisen mit 1 Theil Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden.

Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit *Platin* leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr specif. Gewicht ist 9,862. $4\frac{1}{2}$ Theile Platin mit 1 Thl. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 specif. Gewicht. 8 Thle. Stahl mit 1 Thl. Platin ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte

Oberfläche. $1\frac{1}{2}$ Proc. Platin in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platins mit Stahl verändern sich nicht an der Luft. Platin lässt sich mit Eisen zusammenschweifsen. Faraday und Stodart schweifsten Drähte der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten.

Mit *Iridium* und *Rhodium* schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, dass, wenn man Gussstahl mit 1 bis 2 Proc. Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als der beste Wootz, und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein.

Mit *Silber* schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung ausgepresst. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht man, dass sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, das ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als $\frac{1}{400}$ vom Gewicht des Eisens ausmacht, sieht man, dass es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, was von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Gussstahl mit $\frac{1}{500}$ seines Gewichts Silber zusammengeschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen, und kein Zeichen von abgeschiedenem Silber lässt sich, selbst mit dem besten Vergröfserungsglase, mehr entdecken. Der so erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Gussstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche, ohne einzudringen.

Das Eisen lässt sich mit *Quecksilber* nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgam eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgam bleibt anhängen, so lange es Kalium

enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so, dass das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab, und lässt die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgam von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweifs, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, dass ein Amalgam von Eisen erhalten würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspänen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werde. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgam aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reinen Eisenfeilspänen zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile Eisenchlorid gesetzt wird, um das Zink auszuziehen, und worauf die Masse mehrere Male nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird nachher in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis der Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgam ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Eisen nach Mushet in allen Verhältnissen, wenn das Eisen frei von Kohlenstoff ist. Aber das Kupfer vereinigt sich nicht mit Gusseisen, und setzt man Kohle zu einer schmelzenden Legirung von Eisen und Kupfer, so bildet sich Gusseisen, während das Kupfer abgeschieden wird. Gleiche Theile Eisen und Kupfer haben eine fast intensivere rothe Farbe, als Kupfer, und viel Festigkeit. Kommt Eisen darüber hinaus dazu, so wird die Farbe weniger roth, und die Festigkeit nimmt ab. 95 Thle. Stahl schmelzen mit 5 Thln. Kupfer zusammen und geben ein dem Gussstahl ähnliches Gemisch. 90 Thle. Stahl und 10 Thle. Kupfer haben einen weniger stahlartigen Bruch und zeigen Kupferpunkte. Mit 20 Proc. Kupfer hat die Masse noch ein gleichförmiges Gefüge, zeigt aber auf einer gefeilten Fläche einen Stich in's Kupferfarbene. Mit $\frac{1}{3}$ Kupfer scheiden sie sich, und man erhält einen geschmeidigen Kupferregulus unter einem kupferhaltigen Stahl. Man behauptet, dass eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergiefsende Roheisen, für die Anwendung zu Stabeisen

untauglich machen soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur $^1/_{10}$ Eisen enthält. Nach Levasseur soll das mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll.

Wismuth verbindet sich nur schwierig mit Eisen; aber schon ein sehr geringer Eisengehalt macht das Wismuth magnetisch.

Wenn Eisen mit *Zinn* zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergman's Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metalllegirung; die eine enthält auf 1 Thl. Eisen 21 Theile Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Theilen Eisen und 1 Thl. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, dass das Messer sie nicht ritzen kann. Lassaigne hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefäfses, und setzt sich in dem Zinn ab, welches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses lässt sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, dass die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelst deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und $^1/_4$ bis $^1/_2$ Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr specif. Gewicht bei $+ 18^0$ ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in starker Weifsglühhitze. Ihr Pulver, in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. In Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Dies stimmt fast genau mit der Formel $SnFe^3$ überein.

Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Die Eisenbleche werden auf folgende Art verzinnt: das Eisen wird in verdünnte Schwefelsäure gelegt, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand gescheuert, und alsdann zuerst in geschmolzenen Talg und darauf in Zinn gestellt, welches unter

einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so dass, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt. Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinns aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe S. 586) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muss. Vor einiger Zeit erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnten Eisenblech eine krystallinische Oberfläche zu geben, welches er *Moiré métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so gebildet, dass man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergiefsen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schiefst dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Gröfse zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, dass das Zinn von diesem gegen die Peripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diese Stelle zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben muss so heifs sein, dass das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; es wird dann einige Male mit etwas kaustischer Kalilauge überstrichen,

um das dünne Häutchen von Zinnoxyd, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespült wird. Um die Krystallfiguren glänzend zu erhalten, muss das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firniss überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, dass schnell erstarrte und unregelmäfsig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmitteln eher aufgelöst werden, als die regelmäfsig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisationen bedienen, und dabei das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein muss; aber man macht es am sichersten nach der hier angeführten Methode. Nach Wagenmann's Angabe bewirkt $1/_{500}$ Silber oder $1/_{200}$ Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Aus dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Zinn und dem in anderen Ländern dargestellten angeführt habe, wird man leicht einsehen, dass nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlasses dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat.

Eisen lässt sich mit *Blei* schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen, so bekommt man, nach Guyton's Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein wenig Blei enthält, die untere aber Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Man kann das Eisen mit einer dichten Haut von Blei überziehen, gleichwie mit Zinn, und dieser Ueberzug ist für chemische Zwecke oft von grofsem Nutzen (Siehe Chlorzinkammonium bei den Zinksalzen im 3. Bde.).

Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefäfse einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunder's Versuchen bekommt man eine weifse, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestofsenem Gusseisen und Zink in einem vor dem Zutritt der Luft verschlossenen Gefäfse einige Zeit glühet. In neuerer Zeit hat man in Frankreich angefangen, Eisen mit Zink zu überziehen, nach einem ähnlichen Princip, wie zur Bereitung von verzinntem Ei-

senblech; man hat es du fer galvanisé genannt. Der Zinküberzug verhindert das Rosten des Eisens, und er wird auf Eisenblech, Nägel, u. s. w. angewandt. Man hat bemerkt, dass das mit Zink überzogene Eisen magnetische Polarität bekommt und behält, ohne dem Einfluss von wirklichen Magneten ausgesetzt gewesen zu sein.

Mit *Nickel* verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt im Meteoreisen gediegen vor, in welchem das das Eisen 3 bis 10 Proc. Nickel enthält *). Wird ein solches Nickeleisen mit Salpetersäure gelinde geätzt, so sieht man krystallinische Figuren darauf entstehen, und lässt man die polirte Oberfläche blau anlaufen, so entstehen darauf gelbe Krystallzeichnungen, was gewöhnlich sehr schön ausfällt. Diese Verbindungen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 Proc. Nickel an, die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine grofse Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen.

Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit *Kobalt*; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluss das verschiedene Verhältniss des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Durch seine Anwendbarkeit zu so vielen Bedürfnissen und Beschäftigungen der Menschen ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendungen in metallischer Form sind allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es aufserdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken, und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medicin ist es eins unserer kräftigsten, stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem gröfsten Vortheil sowohl äufserlich als innerlich angewandt werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze

*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgeschieden hat, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine nicht unbedeutende Menge von letzterem, mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, unaufgelöst zurücklässt.

übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit oder ohne fortdauernde Eiterung, haben, z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w.; aber die Erfahrung hat gelehrt, dass diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mäfsigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne dass die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

18. Mangan. (*Manganium.*)

Das Mangan kommt in beträchtlicher Menge in einer grofsen Anzahl von Fossilien vor; das zur Bereitung des Sauerstoffgases dienende Mineral, der Braunstein, macht eins seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Der Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb ihn, in den Abhandlungen der königl. schwedischen Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art, sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennbaren verbinden könne, und J. G. Gahn bewies später, dass diese Erde zu einem Metall reducirbar sei, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein im Lateinischen *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechselung mit dem Namen Magnesia befürchtete, nannte man es Manganesium; aber da die Entdeckung des metallischen Radicals der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Das Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Re-

duction mit Kohlenpulver in einem mit Kohle ausgefütterten und lutirten Tiegel. Es erfordert eine äufserst strenge und anhaltende Gebläsehitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen, so dass es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, gröfseren Korne zu erhalten. Nach John's Vorschrift erhält man es auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefäfse geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Male wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit etwas Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann $1\frac{1}{2}$ Stunden lang der heftigsten Hitze, die der Tiegel ertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Kiesel von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen gröfseren Glanz und wird so von Kohle befreit, dass es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurücklässt; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall nicht statt dessen eine kleine Menge von Bor enthalte.

Das Mangan hat eine in's Graue fallende Silberfarbe, der des harten Gusseisens ähnlich. Es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich verbreitet, wenn Gusseisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen gröfseren Glanz und krystallinisches Gefüge. Es ist weniger hart, als Gusseisen, und lässt sich feilen, ist spröde und lässt sich zu einem eisengrauen, metallischglänzenden Pulver zerreiben. Seine specif. Wärme ist nach Regnault 0,14411. Sein specif. Gewicht ist 8,013.

Man hat das Mangan zu den magnetischen Metallen gerechnet. Die Frage, ob es dazu gehöre, ist noch nicht ent-

schieden, denn die bei demselben wahrgenommenen schwachen magnetischen Erscheinungen hat man einem Eisengehalt zugeschrieben. Inzwischen hat das Mangan in seinen übrigen Eigenschaften eine zu grofse Verwandtschaft mit den magnetischen Metallen, Nickel, Kobalt und Eisen, als dass es nicht auch in dieser Hinsicht ihnen ähnlich sein sollte. Pouillet hat zu zeigen gesucht, dass bei und unter — 20° bis 21° das Mangan magnetische Polarität annehmen und behalten könne, dass es dieselbe aber wieder bei jeder Temperatur darüber verliere. Faraday gelang es nicht, diese Thatsache zu bestätigen.

Durch seine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff und die Beschaffenheit seiner Oxyde nähert sich das Mangan sehr den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden, und bildet gewissermafsen den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt in kurzer Zeit zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich weniger rasch, obgleich es auch nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber lässt es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so muss es in einem umgewandten Gefäfse aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Steinöl zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe als möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirniss zu überziehen.

Sein Atom wiegt 345,887 und wird durch Mn ausgedrückt. Sein Doppelatom wiegt 691,774. Ich muss hier auf die Aehnlichkeit zwischen den Atomgewichten des Nickels, Kobalts und Mangans, dieser auch in vieler andern Hinsicht so ähnlichen Metalle, aufmerksam machen. — Auch sei es mir erlaubt, hier einige andere Metalle anzuführen, die, einander in chemischen Eigenschaften ähnlich, auch fast gleich grofse Atomgewichte haben, wie Gold, Osmium, Platin und Iridium, von deren Atomgewichten das niedrigste 1233,5, und das höchste 1244,5 ist. Ferner Silber, Quecksilber und Blei unter einander, Anti-

mon und Tellur, Palladium und Rhodium. Es muss wohl eine natürliche Ursache dieser Gleichheit der Atomgewichte vorhanden sein, welche die Analogie in den Eigenschaften zur Folge hat.

Oxyde des Mangans. Das Mangan hat 5 Oxydationsstufen; zwei davon sind basische Oxyde, das dritte ist ein Superoxyd, und die beiden letzten sind Säuren.

1. *Manganoxydul.* Es ist dasjenige Oxyd, welches vorzugsweise die Basis in den Mangansalzen ausmacht. Um es darzustellen, bereitet man sich zuerst, nach Faraday's Methode, aus natürlichem Superoxyd, dem Braunstein, reines Manganchlorür. Man glüht reinen *) Braunstein heftig, zerreibt ihn zu feinem Pulver, vermengt dieses mit gepulvertem Salmiak, und erhitzt das Gemenge sehr langsam bis zum gelinden Glühen. Hierbei wird das Mangan vom Wasserstoff des Ammoniaks reducirt, und verbindet sich mit dem Chlor des Salmiaks zu Manganchlorür. War hierbei das Manganoxyd etwas im Ueberschuss zugesetzt, so nimmt das Chlor keine andere Basis auf. Nach dem Erkalten zieht man das Manganchlorür mit Wasser aus. Man verdunstet die Auflösung zur Trockne, vermischt das Salz wieder mit ein wenig Salmiak und schmilzt es in einem gut bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten vermischt man die geschmolzene Salzmasse genau mit ein wenig Salmiak und ihrem gleichen Gewicht wasserfreiem kohlensauren Natron, und schmilzt das Gemenge bei abgehaltenem Luftzutritt bei Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak wird bezweckt, das zu reduciren, was sich etwa zu Anfang der Operation durch die Einwirkung der Luft oxydirt haben könnte. Wird hierauf die geschmolzene Salzmasse mit Wasser ausgelaugt, so bleibt ein grünlichgraues Manganoxydul zurück, welches sich, ohne höhere Oxydation, auswaschen und trocknen lässt. Diese Methode ist von Liebig und Wöhler angegeben worden.

Das Manganoxydul kann man ferner erhalten, wenn kohlensaures oder oxalsaures Manganoxydul so lange in einem Strome von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird, als sich noch Wasser bildet, und man darauf das Oxydul im Gase erkalten

*) Der Sicherheit wegen muss man das Superoxyd stets vorher mit ein wenig Salpetersäure behandeln, um daraus einen möglichen Gehalt von Kalkerde oder Baryterde auszuziehen; oder man muss sie aus der Auflösung des Manganchlorürs durch Zusatz von Oxalsäure zu entfernen suchen.

lässt. Das so erhaltene Manganoxydul ist mehr oder weniger tief graulichgrün. Es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft, und wird zuletzt durch seine ganze Masse hindurch braun, wodurch es sich von dem durch Schmelzung mit Alkali erhaltenen unterscheidet. Die Ursache dieser leichteren Oxydirbarkeit liegt wahrscheinlich in dem Mangel an Aggregation; denn geschieht die Reduction mit Wasserstoffgas in Porzellangefäfsen in einem Gebläsefeuer, so erhält man, nach Despretz, ein geschmolzenes, schön grünes Manganoxydul, welches sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht höher oxydirt.

Wird das bei einer niedrigeren Temperatur mit Wasserstoffgas reducirte Oxydul noch warm der Luft ausgesetzt, so entzündet es sich, verbrennt und hinterlässt ein braunes Pulver, wovon weiter unten die Rede ist. Zersetzt man ein aufgelöstes Manganoxydulsalz mit kaustischem Kali, so bildet sich ein weifser Niederschlag, welcher *Manganoxydulhydrat* ist. Er fängt sogleich an, sich auf Kosten der Luft höher zu oxydiren, und wird braun; nimmt man ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn aus, so verwandelt er sich in ein schwarzbraunes Pulver, welches Manganoxydhydrat ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft wie Talkerde und Eisenoxydul, nur zum Theil durch Ammoniak niedergeschlagen zu werden, und, aus einer kieselsäurehaltigen Flüssigkeit gefällt, Kieselsäure mit sich zu fällen, weshalb man bei der Analyse manganhaltiger Mineralien viel Kieselsäure in dem Mangan erhält, welche erst nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. — Das Manganoxydul bildet mit den Säuren bald farblose, bald blass rosenrothe Salze. Diese Farbe hat man der Einmischung höherer Oxydationsstufen zugeschrieben; allein wenn auch diese zuweilen Manganoxydsalze färben können, so ist es doch hier ein anderer Fall. Diese rothe Farbe wird nicht durch Schwefelwasserstoffgas zerstört, und scheint einer eigenen isomerischen Modification anzugehören, worüber jedoch nichts näher untersucht ist.

Das Manganoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Mangan	77,57 . .	1
Sauerstoff	22,43 . .	1

Atomgewicht: 445,887 = MnO oder $\dot{Mn}$.

2. *Manganoxyd.* Man erhält es durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Manganoxyduls. Es ist schwarz, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt ist, dunkelbraun. Man findet es, wiewohl selten, als Mineral krystallisirt; die Mineralogen nennen es Braunit. — Zu den Säuren hat das Manganoxyd nur schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne dass es sich zersetzt, z. B in kalter Chlorwasserstoffsäure, und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Einwirkung der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz ist. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octaëdern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und endlich in erdigem Zustande (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ist dem Ansehen nach dem Superoxyd so ähnlich, dass die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfvedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Undenäs in Westgothland fand, dass es kein Mangansuperoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. In der Mineralogie wird es Manganit genannt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zu Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beiden zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat besteht aus 1 At. Oxyd und 1 At. Wasser, $\dot{\text{Ħ}}\dddot{\text{M}}\text{n} = 89{,}81$ Manganoxyd und 10,19 Wasser. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem gröfseren oder geringeren

Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in die äufsere Flamme gehalten wird. In der inneren wird es dadurch farblos, dass das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe wieder bekommen, wenn es auf's Neue in die äufsere Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul auf's Neue oxydirt.

Das Manganoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Mangan	69,75 .	2
Sauerstoff . . .	30,25 . .	3

Atomgewicht: 991,774 = Mn^2O^3 oder $\dddot{\mathrm{Mn}}$.

Das Manganoxyd bildet mit dem Manganoxydul eine ähnliche Verbindung wie die beiden Eisenoxyde unter sich. Dieses Manganoxyd-Oxydul bildet sich stets, wenn ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es hat eine leberbraune Farbe, und lässt sich dem Ansehen nach nicht vom feingeriebenen Manganoxydhydrat unterscheiden. Es findet sich als Mineral und wird von den Mineralogen Hausmannit genannt. Man stellt es dar entweder durch Weifsglühen des Oxydhydrats, wobei zuerst Wasser und dann ein wenig Sauerstoffgas entwickelt wird, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei Luftzutritt. Auch erhält man es, wenn das durch Reduction mit Wasserstoffgas dargestellte Oxydul oder das Manganmetall selbst der Luft ausgesetzt wird, wobei sie sich allmälig in ein braunes Pulver verwandeln. Zerfallenes, oxydirtes Manganmetall zeigt dabei das auf den ersten Anblick paradox erscheinende Phänomen, dass es beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure zuerst Chlor und alsdann Wasserstoffgas entwickelt. Dies beruht darauf, dass die Theile des reducirten Mangans, welche reicher an Kohlenstoff oder Kiesel sind, sich an der Luft nicht oxydiren, sondern in kleinen glänzenden Blättchen abfallen, sich dem oxydirten beimengen, und sich erst nach dem Aufhören der Chlorentwickelung völlig auflösen. — Wird das Manganoxyd-Oxydul mit einer verdünnten Säure, namentlich Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, indem sich in der Säure das Oxydul auflöst, und, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurückbleibt. — Die Chemiker hielten lange das Manganoxyd-Oxydul für das Manganoxyd, und das Hydrat des Mangan-

oxyds für das auf nassem Wege bereitete Mangansuperoxyd, bis Arfvedson seine wahre Zusammensetzung kennen lehrte. Oxyd und Oxydul sind darin in einem solchen Verhältniss mit einander verbunden, dass ersteres 3mal so viel Sauerstoff als letzteres enthält. Es enthält 27,25 Proc. Sauerstoff, oder beinahe gerade 69 Proc. Oxyd und 31 Proc. Oxydul, das heifst, es besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 At. Oxydul, $\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$.

3. *Mangansuperoxyd*, als Handelswaare bekannt unter dem Namen *Braunstein*, und von den neueren Mineralogen Pyrolusit genannt. Das natürliche Superoxyd ist stahlgrau und metallisch glänzend, und kommt theils in ausgebildeten Krystallen, theils in strahlig krystallinischen Massen vor. Gewöhnlich ist es mit anderen Mineralien, wie Flussspath, Schwerspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat etc., gemengt, und giebt in diesem Falle beim Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wasser. Je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es *). Das Mangansuperoxyd kann künstlich hervorgebracht werden, wenn man Manganoxyd-Oxydul mit chlorsaurem Kali mengt, das Gemenge bis zum Schmelzen erhitzt,

*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine gewisse Menge Stickgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, dass dieses nur dann stattfinde, wenn man das Glühen in steinernen Gefäfsen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefäfsen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickgas einen deutlichen Geruch nach Stickoxydgas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, dass Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt werde, eine geringere Menge Stickgas hinterlasse, als die Luft anfangs enthielt, und dass dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorption vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht Allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, dass sie sich mit dem Stickstoff, als Stickgas, sollten verbinden können. Vielleicht ist in manchen Braunsteinarten eine kleine Menge eines basischen salpetersauren Salzes enthalten, welches beim Glühen zersetzt wird und Stickgas entwickelt. Oder vielleicht enthält das Manganoxyd, gleich dem Eisenoxyd, Ammoniak, dessen Wasserstoff dann durch das Superoxyd oxydirt, und dessen Stickstoff gasförmig entwickelt werden würde.

und ein wenig in dieser Temperatur erhält, indem es sich dann auf Kosten des Salzes oxydirt. Nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser bleibt das Superoxyd zurück, welches gut ausgewaschen wird. Erhitzt man dabei zu stark, so geschieht es leicht, dass das Salz ganz rasch und mit vieler Heftigkeit zersetzt wird, und man nichts anderes als Manganoxyd bekommt. Das Mangansuperoxyd bietet in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, nämlich, die Elektricität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und während das reducirte Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegengesetzte anzunehmen, nichts nach *). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden.

Bei anfangendem Glühen wird das Mangansuperoxyd zersetzt in Sauerstoffgas, welches entweicht, und in Manganoxyd, welches zurückbleibt. Allein bei stärkerer Hitze wird auch dieses letztere zersetzt, indem es sich, unter Entwickelung von noch mehr Sauerstoffgas, in Manganoxyd-Oxydul verwandelt. In verschlossenen Gefäfsen ist es schwierig, die Zersetzung so weit zu treiben, weil die Masse immer in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas bleibt. In offenen Gefäfsen dagegen erfordert es eine weit geringere Hitze, um die Zersetzung bis zu Manganoxyd-Oxydul zu bringen.

Das Mangansuperoxyd wird mit Entwickelung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, indem es bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff zu Oxydul reducirt wird, welches mit der Säure ein Oxydulsalz bildet. Werden organische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsäure oder Oxalsäure, zu einem Ge-

*) Scheiben von Braunstein eignen sich jedoch nicht recht zu einer elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

menge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, dass, wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Thln. Superoxyd und 4,5 Thln. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{8}$ von dem des Superoxyds beträgt $= \dot{H}\ddot{M}n^4$. Wird bromsaures Manganoxydul verdunstet, so schlägt sich nach Rammelsberg ein schwarzes Pulver daraus nieder, welches aus 93,58 Procent Mangansuperoxyd und 6,42 Procent Wasser besteht $= \dot{H}\ddot{M}n^3$. Nach Winckelblech wird ein anderes Mangansuperoxydhydrat erhalten, wenn man ein Manganoxydulsalz mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorigsaurem Kali niederschlägt. Dieses besteht aus 90,66 Superoxyd und 9,34 Wasser $= \dot{H}\ddot{M}n^2$. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strome von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl gewaschen wurde. Dasselbe Hydrat bildet sich, nach Mitscherlich, wenn mangansaure oder übermangansaure Salze von Wasser oder Säuren zersetzt werden, wobei sich das Hydrat in Gestalt eines schwarzbraunen Pulvers abscheidet, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, fast schwarze Masse bildet. Es besteht, nach Mitscherlich's Analyse, aus 82,92 Mangansuperoxyd und 17,08 Wasser, oder aus 1 Atom von jedem, $\dot{H}\ddot{M}n$.

Vom Mangansuperoxyd macht man häufig Anwendung; es wird gebraucht zur Bereitung des Sauerstoffgases, des Chlorgases und mehrerer Chlorverbindungen, namentlich des chlorigsauren Kalkes; ferner bei der Fabrication des Glases, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; und endlich soll es, dem Wasser zugesetzt, dieses auf Seereisen vor dem Verderben schützen. Für solche technische Zwecke ist es sehr nützlich, die Menge von Sauerstoffgas bestimmen zu können, die eine Braunsteinsorte giebt, worauf natürlicher Weise ihre Anwendung zur Chlorbereitung beruht. Es giebt mehrere Arten, dies zu untersuchen, die ich im letzten Theile unter dem Art. Analyse angeben werde.

Das Mangansuperoxyd besteht aus:

	Procente.	Atome.
Mangan . . .	63,36 . .	1
Sauerstoff . . .	36,64 . .	2

Atomgewicht: 545,887 MnO^2 oder $\ddot{Mn}$. Bei der Verwandlung desselben in Oxyd verliert es $1/4$, bei der in Oxyd-Oxydul $1/3$ und bei der in Oxydul die Hälfte seines Sauerstoffs.

Bevor ich das letzte der Oxyde verlasse, welche aus 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff bestehen, muss ich noch einige Worte über die verschiedenen Gesichtspunkte anführen, unter denen sie betrachtet werden können. Wir haben gesehen, dass die Oxyde dieser Art vom Stickstoff, Chrom, Antimon und Wismuth sich sowohl durch Basen als auch durch Säuren in einen höheren und einen niedrigeren Oxydationsgrad theilen lassen, woraus wir den Schluss zogen, dass sie nichts anderes als die Verbindungen von diesen seien, und dies mit um so viel gröfserer Wahrscheinlichkeit, da bei einigen derselben sich die beiden Oxydationsgrade in mehr als in einem Verhältnisse vereinigen lassen. Beim Schwefel, Selen, Kohlenstoff, Tellur, Titan, Platin, Iridium, Palladium, Blei und Zinn haben wir auch denselben Verbindungsgrad, der sich aber bei diesen nicht durch Reagentien theilen, sondern sich unverändert mit Säuren und Basen vereinigen lässt. Es ist also klar, dass es zwei Klassen von Verbindungen nach dieser Zusammensetzungsformel giebt, von der die eine nur scheinbar dahin gehört, und in der Wirklichkeit aus einer gröfseren Atomen-Anzahl der einfachen Grundstoffe besteht, während dagegen die andere von 1 Atom Radical und 2 Atomen Sauerstoff ausgemacht wird. Es entsteht nun die Frage: zu welcher Klasse muss das Mangansuperoxyd gezählt werden? indem es eben so gut aus $\dddot{\overline{Mn}} + \dddot{Mn}$ als auch aus $\ddot{Mn}$ bestehen kann. Diese Frage ist jedoch leicht zu beantworten. Alkalien zersetzen das Hydrat davon nicht in Mangansäure und in Manganoxyd, und Säuren wirken nicht eher darauf ein, als bis sie bei einer etwas erhöhten Temperatur daraus Sauerstoff austreiben, und es in Manganoxydul verwandeln.

4. *Mangansäuren.* Schon seit längerer Zeit ist unter dem Namen *Chamaeleon minerale* eine Verbindung bekannt gewesen, die entsteht, wenn Manganoxyd mit Salpeter oder kausti-

schem Kali bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen wird, und deren Namen sich auf die Eigenschaft ihrer Auflösung gründete, ohne bemerkliche Ursachen die Farbe von Grün durch Violett in Roth zu ändern und zuletzt farblos zu werden. Erst im Jahre 1818 wurde die wahre Natur dieser Verbindung durch Chevillot und Edwards ausgemittelt, welche bewiesen, dass sie eine eigenthümliche Säure des Mangans enthält. Sie fanden, dass die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefäfsen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamäleon geben, dass sie aber, wenn sie hierbei der Luft ausgesetzt werden, Sauerstoff einsaugen und diese Verbindung hervorbringen. Bei überschüssigem Alkali erhält man eine geschmolzene, tief grasgrüne Masse. Da diese Farbe so intensiv ist, dass die geringste Menge von Manganoxyd das Alkali färbt, so benutzt man diese Eigenschaft des Manganoxyds, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralien zu entdecken, auf die Art, dass man auf einem kleinen Platinblech den zu prüfenden Stoff mit ein wenig kohlensaurem Kali oder Natron mengt und bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt. Enthielt er Manganoxyd, so wird die Probe nach dem Erkalten grün. Nimmt man zur Bereitung des Chamäleons einen Ueberschuss von Manganoxyd, so erhält man, statt einer grünen Masse, eine ganz schwarze, welche sich mit einer tief purpurrothen Farbe in Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfung purpurrothe Krystalle, welche eine Verbindung von Kali mit einer der Mangansäuren sind. Nach Chevillot und Edwards haben sich besonders Forchhammer und Fromherz mit diesen Verbindungen beschäftigt und unsere Kenntnisse davon noch mehr erweitert; aber erst durch die Untersuchungen von Mitscherlich ist die, früher nur vermuthete Existenz zweier Mangansäuren bestimmt erwiesen, und die Zusammensetzung derselben ausgemittelt worden.

a) Mangansäure. Diese Säure entsteht beim Glühen von Mangansuperoxyd mit den Hydraten oder den salpetersauren Salzen von Kali, Natron oder Baryterde. Das Superoxyd zerfällt hierbei in Mangansäure und Manganoxyd. Bei Gegenwart von Luft oder Salpetersäure bildet sich, durch Abtretung von Sauerstoff, eine gröfsere Menge Mangansäure. Indem man die Masse mit Wasser behandelt, löst sich das man-

gansaure Alkali mit tief grüner Farbe auf, und es bleibt ein Gemenge von Manganoxydhydrat und Superoxydhydrat ungelöst zurück. Die grüne Lösung wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, und giebt ein in grünen Krystallen anschiefsendes Salz, welches aus Kali und Mangansäure besteht. Diese Säure konnte bis jetzt noch nicht isolirt erhalten werden. Nach Mitscherlich's Untersuchungen sind die mangansauren Salze isomorph mit den schwefelsauren und chromsauren, und die Mangansäure enthält 3mal so viel Sauerstoff als das Manganoxydul. Sie besteht aus:

	Procente.	Atome.
Mangan	53,552 . .	1
Sauerstoff. . . .	46,448 . .	3

Atomgewicht: 645,887 = MnO^3 oder $\dddot{Mn}$. Ihre Sättigungscapacität beträgt $1/3$ von ihrem Sauerstoffgehalte = 15,482.

b) Uebermangansäure. Diese Säure bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn Mangansuperoxyd und Kalihydrat, entweder bei Zutritt der Luft oder mit Zusatz von Salpeter, bei ziemlich starker Hitze zusammen geglüht werden. Ein anderes, später von Wöhler angegebenes Verfahren besteht darin, dass man 5 Theile Kalihydrat mit $3\frac{1}{2}$ Theilen chlorsaurem Kali und 4 Theilen sehr fein geriebenem Superoxyd bis zum dunkeln Glühen erhitzt, die Masse pulvert und mit einer grofsen Menge siedenden Wassers übergiefst, wobei sich das gebildete mangansaure Kali in Mangansuperoxydhydrat und in übermangansaures Kali zersetzt, welches letztere sich mit tief purpurrother Farbe auflöst und nach dem Verdunsten der Lösung in schwarzen Krystallen erhalten werden kann.

Die Uebermangansäure kann isolirt dargestellt werden. In dieser Absicht bereitet man sich mangansaure Baryterde durch Glühen von salpetersaurer Baryterde mit Mangansuperoxyd. Die so erhaltene grüne, in Wasser unlösliche Masse wird zu feinem Pulver gerieben, mit Wasser vermischt und durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wodurch man eine rothe Auflösung von übermangansaurer Baryterde erhält. Dieses wird durch Abdampfung concentrirt und die Baryterde alsdann durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt. Oder man bereitet übermangansaure Baryterde auf die Weise, dass man übermangansaures Silberoxyd

(erhalten aus übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd) in Wasser auflöst und mit Chlorbarium genau zersetzt, worauf man diese Auflösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Uebermangansäure muss von den Niederschlägen abgegossen werden, weil sie beim Filtriren durch das Papier zersetzt wird. In dieser Auflösung, welche durch eine prächtig purpurrothe Farbe ausgezeichnet ist, hat die Uebermangansäure so wenig Beständigkeit, dass sie fast eben so leicht wie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird. Sie kann nicht durch Abdampfen in der Wärme concentrirt werden, da sie sich, nach Mitscherlich, schon zwischen + 30° und 40° in Sauerstoffgas und niederfallendes Mangansuperoxydhydrat zersetzt. Denselben Einfluss übt das Sonnenlicht auf sie aus. Diese Auflösung zerstört die meisten Pflanzenfarben fast augenblicklich. Wiewohl sich die Uebermangansäure mit Ammoniak zu einem Salz verbinden lässt, so verträgt sie sich doch nicht mit einem Ueberschuss davon, sondern zersetzt sich damit unter Bildung von Wasser, Stickgas und Superoxydhydrat. Dies ist selbst der Fall, wenn die Säure mit Kali gesättigt ist. — Unter gewissen Umständen, vielleicht in einer andern isomerischen Modification, scheint die Uebermangansäure beständiger zu sein. Hünefeld erhielt sie in einem solchen Zustande, dass sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne Masse wird mit warmem Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Uebermangansäure, und die ganze Masse lässt sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als dass sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Uebermangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde ent-

decken. — Als trockene Uebermangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Uebermangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt. Schon Chevillot hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure bis zu + 130° violette, eigenthümlich riechende Dämpfe entwickelten, die sich zu einer rothen, öligen Flüssigkeit condensirten, die aus Schwefelsäure und Uebermangansäure bestand.

Sauerstoff, Stickstoff und Chlor sind ohne Wirkung auf die Uebermangansäure; Jod verwandelt sich auf ihre Kosten in Jodsäure. Schwefel, Phosphor und Kohle verwandeln sich in ihrer Auflösung in Säuren. Ein Strom von Wasserstoffgas zersetzt dieselbe, so wie auch Phosphor- und Kohlen-Wasserstoffgas, alle Wasserstoffsäuren und Schwefelkohlenstoff. Von Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical wird sie nicht verändert, wohl aber von denen mit zusammengesetztem Radical, so wie von allen niedrigeren Säurestufen. Sie oxydirt Metalle, selbst Silber. Sie wird von allen organischen Stoffen zersetzt, so dass sie, wie schon erwähnt, selbst nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Mit Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde, Silberoxyd etc. bildet die Uebermangansäure wohl charakterisirte, krystallisirende Salze. Sie sind isomorph mit den überchlorsauren Salzen derselben Basen. — Die Nomenclatur der beiden Säuren des Mangans ist derjenigen von Säuren analoger Zusammensetzung nachgebildet; wir nennen also Mangansäure diejenige, welche in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und Chromsäure entspricht, und Uebermangansäure, welche mit der Ueberchlorsäure proportional zusammengesetzt ist. Analog dieser besteht die Uebermangansäure aus:

	Procente.	Atome.
Mangan . . .	42,7045 . .	2
Sauerstoff . .	57,2955 . .	7

Atomgewicht: 1391,774 = $Mn^2 O^7$ oder $\dddot{\text{Mn}}$. Ihre Sättigungscapacität ist $1/7$ von ihrem Sauerstoffgehalte = 7,185.

Es ist gewiss ein sehr merkwürdiger Umstand, dass ein den Alkali bildenden Metallen so nahe verwandtes Metall, des-

sen Oxydul eine der stärksten Salzbasen ist, auf seinen höchsten Oxydationsstufen Säuren bildet. Gleichwohl liegt eine Tendenz dazu offenbar in der ganzen elektropositiven Metallreihe. Mit einer gewissen Portion Sauerstoff behält das Metall noch seine elektropositive Natur, mit einer vermehrten Menge wird jene vermindert, hört aber nicht auf; eine noch gröfsere Menge zerstört dieselbe, und noch mehr darüber kehrt sie ganz um; d. h. in den niedrigsten Oxydationsgraden, worin das Radical vorherrscht, werden die elektrischen Beziehungen des Oxyds von denen des Radicals bestimmt, und in den höchsten, worin der Sauerstoff die Oberhand hat, werden sie von denen des Sauerstoffs bestimmt. Die Alkali bildenden Metalle bleiben dabei stehen, dass ihre elektropositiven Beziehungen im Superoxyde zerstört sind; aber es wäre nicht unmöglich, dass man künftig noch höhere und elektronegative Oxyde dieser Metalle entdeckte. Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Uran und dem Eisen, ist das erste Oxyd eine starke Salzbasis, und das zweite auf einmal eine schwache, und spielt gegen die stärkere Basis die Rolle einer schwachen Säure; und endlich finden wir beim Blei und Mangan ein Superoxyd, welches ein elektrischer Leiter mit bestimmten elektronegativen Beziehungen ist, ähnlich denen der elektronegativen Metalle, und die nächste Oxydationsstufe darüber ist beim Mangan eine Säure, gleichsam als wäre das Superoxyd ihr Radical gewesen.

Schwefelmangan. Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die Eigenschaft gemein zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, dass dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt das Mangansulfuret bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird das Sulfuret auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schweflige Säure, und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man erhält es auch, wenn kohlensaures Manganoxydul oder Manganoxyd-Oxydul in einem Strome von Wasserstoffsulfid so lange erhitzt wird, als sich noch Wasser bildet. Im ersteren Falle gehen Wasser und Kohlensäure, und in dem letz-

teren Wasser und Schwefel fort. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn ein Manganoxydulsalz mit einem Sulfhydrat gefällt wird. Der Niederschlag ist schön brandgelb, in's Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe Farbe an und fängt dann rasch an, sich zu oxydiren und braun zu färben. Auf ein Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und in Destillationsgefäfsen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Um daraus reines Mangansulfuret zu erhalten, erhitzt man es gelinde in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas bis zum gelinden Glühen, wodurch das Oxydirte geschwefelt wird, während sich der Schwefel, welcher vorher darin abgeschieden war, verflüchtigt. Man hat es als schwefelwasserstoffsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen vorzugsweise angenommen haben, ist es wahrscheinlicher, dass es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Das Mangansulfuret ist eine Schwefelbase, deren Salze in Wasser ein wenig löslich sind. Es besteht aus:

	Procente.	Atome.
Mangan	63,38	1
Schwefel	36,62	1

Atomgewicht: 547,052 = MnS oder $\acute{Mn}$.

Ob es höhere Schwefelungsstufen des Mangans giebt, entsprechend seinen höheren Oxydationsstufen, ist noch nicht untersucht. — Ein *Mangan-Oxysulfuret* erhält man, wenn man über rothglühendes schwefelsaures Manganoxydul Wasserstoffgas leitet. Es ist ein grünes Pulver, von hellerer Farbe als das reine Sulfuret. An der Luft bleibt es unverändert, aber beim schwachen Erhitzen entzündet es sich und verbrennt. Von Säuren wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. In einem Strome von Schwefelwasserstoffgas geglüht, verwandelt es sich in Sulfuret.

Phosphormangan. Man erhält es sehr leicht, nach den gewöhnlichen Methoden. Es ist weifs, metallisch glänzend, an der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch, und leichtflüssig. Durch Erhitzen von Chlormangan in PH^3 erhält man $Mn^3 P$ als schwarzes Pulver.

Kohlenstoffmangan. Wird Mangan in Berührung mit Kohle geschmolzen, so nimmt es, ähnlich dem Eisen, Kohlenstoff auf,

und hinterlässt nachher bei Auflösung in Säuren einen ähnlichen Rückstand, wie das Roheisen.

Kieselmangan. Es entsteht, wenn ein Gemenge von Kieselsäure und Manganoxyd bei einer sehr hohen Temperatur durch Kohle reducirt wird. Das geschmolzene Kieselmangan bildet einen stahlgrauen Regulus, welcher, nach Sefström, selbst in Königswasser unlöslich ist, wenn er 8 bis 10 Proc. Kiesel enthält. Aber da Platin, welches viel mehr Kiesel enthält, nicht seine Löslichkeit in Königswasser verliert, so setzt dies voraus, dass in dem Kieselmangan das stark elektropositive Mangan in denselben Zustand übergegangen sein muss, welchen der Kiesel in Siβ hat, wodurch Säuren nicht mehr darauf einwirken. Dies scheint auszuweisen, dass der Kiesel die Eigenschaft besitzt, einen solchen Uebergang in diesen Zustand zu erleichtern, den es für sich selbst nicht annehmen kann, und dies kann ein Grund zur Erklärung der Unlöslichkeit von kieselsaurem Alkali in Gestalt von Glas und der Unlöslichkeit von mehreren der natürlichen kieselsauren Verbindungen werden.

Legirungen des Mangans. Das Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. *Gold, Silber, Kupfer, Zinn* und *Eisen*, zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die gröfste Aufmerksamkeit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine gröfsere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weifsere Farbe, macht es hart und spröde; davon hängt die gröfsere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit *Quecksilber* lässt sich das Mangan nur auf einem Umwege vereinigen. Nach Böttger wird Manganamalgam erhalten, wenn man eine Lösung von Manganchlorür auf Natriumamalgam giefst, wodurch das Natrium theils Wasserstoffgas entwickelt, theils Mangan abscheidet, welches sich mit dem Quecksilber vereinigt. Das Mangan scheidet sich auf diese Weise besser ab, als Kobalt und Nickel unter ähnlichen Umständen. Man erhält ein dünnflüssiges Amalgam, welches durch Destillation in Wasserstoffgas concentrirt wird, bis es nach dem Erkalten erstarrt. Es hat eine graue Farbe und oxydirt sich sowohl in der Luft als auch in Wasser. Wird es unter Wasser mit einem Platindraht berührt,

so nimmt die Entwickelung von Wasserstoffgas augenblicklich so zu, dass sie tumultuarisch wird, in sehr kurzer Zeit ist dann das Quecksilber frei von Mangan und das Wasser mit Manganoxydulhydrat angefüllt. Mit *Antimon, Blei* und *Zink* hat man es nicht verbinden können. Ob es sich mit den anderen Metallen verbinden könne, ist noch nicht untersucht.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan, wie schon erwähnt, zu verschiedenem chemischen Behufe, ferner zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayence und Porzellan angewandt. Seine Anwendung bei der Glasfabrication war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius der Aeltere sagt, dass man mit *Lapis magnes* aus dem Glase Eisen und Farbentrübungen entferne, und von dieser Namenverwechselung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

19. Uran. (*Uranium.*)

Dieses Metall kommt nur sparsam vor. Das Mineral, aus welchem man es in der gröfsten Menge erhält, wird Uranpecherz oder Pechblende genannt, und findet sich bei Johann Georgenstadt und zu Joachimsthal in Böhmen, wo es in einiger Menge vorkommt. Das Uran kommt aufserdem als Oxydhydrat, als Doppelphosphat mit Kalkerde oder Kupferoxyd, und als geringe Einmengung in einigen Mineralien vor.

Es wurde 1789 von Klaproth bei seiner Analyse des Uranpecherzes entdeckt. Die Reduction des Urans scheint ihm jedoch nicht gelungen zu sein, denn das, was er als reducirt beschreibt, scheint nichts anderes als Uranoxydul gewesen zu sein. Richter gab nachher an, dass er durch Behandlung eines Gemenges von Uranoxyd und getrocknetem Ochsenblute in heftiger Gebläsehitze einen zusammengesinterten, aber nicht richtig geflossenen, stahlgrauen, spröden Regulus erhalten habe, mit Zeichen von nadelförmiger Krystallisation auf der Oberfläche, von 9,0 specifischem Gewicht und von feinkörnigem Bruch. Er wurde sehr schwierig von Salzsäure aufgelöst, aber leichter von Salpetersäure. Inzwischen, seitdem es nun bekannt geworden, dass das Uran einer von den Körpern ist, die den Sauerstoff am stärksten festhalten, so ist es zweifelhaft, ob das, was Richter als Uran angegeben hat, wirklich reducirtes Metall war.

Arfvedson, welcher 1823 fand, dass das grüne Uranoxyd, welches damals für die niedrigste Oxydationsstufe dieses Metalls gehalten wurde, durch Wasserstoff zu einem braunen Pulver reducirt werden kann, welches sich in der Luft mit schwachem Feuer-Phänomen wieder zu grünem Oxyd verbrennen lässt, hielt dieses braune Pulver für reducirtes Uran, was allgemein angenommen wurde, bis Peligot 1840 die Bereitung eines wasserfreien Uranchlorürs entdeckte, aus dem das Uran durch Kalium reducirt werden kann, wodurch ein metallischer Körper erhalten wird, der ganz andere Eigenschaften besitzt, als das, was man bis dahin für metallisches Uran gehalten hatte.

Um das Uran im reducirten Zustande zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Man glüht das nach einer der weiter unten mitgetheilten Vorschriften gereinigte Uranoxyd so, dass es grün wird, und mengt es dann sehr genau mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Kohlenpulver und aufserdem mit ein wenig Zucker, worauf man es in einem bedeckten Tiegel durchglüht. Der Zusatz von Zucker verwandelt das Ganze in eine etwas zusammenhängende poröse Masse, die in kleineren Stücken in ein Glasrohr eingelegt wird, welches so weit, als das Kohlengemenge darin liegt, mit Eisenblech umgeben ist. Das Rohr wird dann in einen passenden Ofen gelegt, worin man es bis zum guten Glühen erhitzt, während ein Strom von trockenem Chlorgas hindurch geht. Das Ende des Rohrs, aus welchem das Gas heraustritt, wird mit einem feineren Ableitungsrohre verbunden, um dadurch den Zutritt der Luft zu der Masse zu verhindern. Die Kohle oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Oxyds zu Kohlenoxydgas, und das Chlor vereinigt sich mit dem Uran zu Uranchlorür, welches sich sublimirt, aber so wenig flüchtig ist, dass es sich ganz nahe vor der Masse absetzt. Es ist gut, diese Stelle des Rohrs vorher ein wenig ausgeweitet zu haben, damit es nicht durch das Sublimat verstopft wird. Wenn kein Kohlenoxydgas mehr dem Chlorgase folgt, so ist die Operation beendigt. Beide Enden des Rohrs werden dann luftdicht verschlossen, worauf man es erkalten lässt. Man hat nun einen Tiegel von Schmiedeeisen zur Hand, der mit seinem Deckel versehen ist. Auf den Boden desselben legt man ausgeplattetes Kalium, dann schneidet man das Rohr zwischen der Kohle und dem Sublimat ab,

schüttet eine Portion von diesem auf das Kalium, legt wieder Kalium darauf, dann wieder neues Sublimat, und so weiter, bis alles Sublimat hineingekommen ist, zuletzt Kalium oben darauf, befestigt dann den Deckel auf dem Tiegel mit einem Stahldraht, und erhitzt den Tiegel sogleich über einer Spirituslampe.

Das Uranchlorür ist eben so zerfliefslich, wie Chlorcalcium; deshalb wird es nicht eher herausgenommen, als bis die Zersetzung geschehen soll, wobei rasch und mit der Vorsicht verfahren werden muss, dass man keinen Wasserdampf vom Athmen auf die Masse bläst, indem durch das Wasser Uranoxydul gebildet wird, welches von dem Kalium nicht reducirt werden kann, und sich mit dem Reducirten mengt.

Das Chlorür wird durch das Kalium einige Augenblicke nach dem Erhitzen mit einem lebhaften Feuer-Phänomen reducirt. Man lässt den Tiegel erkalten, legt ihn dann in reines Wasser, öffnet ihn nach einer Weile, spült die Masse, welche im Anfange Wasserstoffgas entwickelt, heraus, wäscht das ungelöst bleibende, reducirte Uran mit Wasser gut aus, so lange dieses davon noch alkalisch reagirend wird, und trocknet es unter einer Glocke über Schwefelsäure. Das auf diese Weise erhaltene Uran ist ein schwarzes Pulver, welches keine Merkmale von Krystallisation oder Zusammensinterung zeigt. Bei einer sehr gelinden Erhitzung, die noch nicht hinreicht Papier zu verkohlen, entzündet es sich und brennt mit einem äufserst lebhaften Feuer-Phänomen; das geringste Stäubchen davon verbrennt schon über der Flamme einer Spirituslampe mit dem brillantesten Funkensprühen.

Geschieht die Reduction des Urans in einem Platintiegel, so erhält man es gemengt mit feinen metallischen Fasern und Blättern von Uranplatin, welches sich beim Erhitzen mit Feuererscheinung oxydirt und dabei ein Gemenge von Uranoxyd-Oxydul mit Platin zurücklässt. Das Uran oxydirt sich nicht in Wasser, es kann darunter aufbewahrt werden, so wie auch in trockener Luft, aber von verdünnten Säuren wird es mit heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Mit Chlorgas und mit Schwefel vereinigt es sich unter Feuererscheinung.

Das Atomgewicht des Urans ist schwierig zu bestimmen gewesen. Die Resultate der Versuche von vielen Chemikern, die sich damit beschäftigten, haben zwischen 700 und 800 variirt.

Peligot nahm es zu 750 an mit Rücksicht auf den Umstand, dasselbe als ein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu erhalten. Die hierüber von Ebelmen angestellten Versuche scheinen mir die genauesten und am meisten wiederholten zu sein. Nach diesen wiegt das Atom des Urans 742,875 = U, und das Doppelatom 1485,75 = Ʉ.

Oxyde des Urans. Das Uran hat zwei sicher bekannte Oxyde, ein Oxydul und ein Oxyd, und aufserdem eine Verbindung von diesen beiden. Peligot glaubt, dass es noch einen niedrigeren Oxydationsgrad, als das Oxydul, habe, ein Suboxyd, welches aber noch sehr problematisch ist.

1. Das *Suboxyd* wird nach Peligot gebildet, wenn man wasserfreies Uranchlorür in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch Salzsäuregas entwickelt und ein Subchlorür gebildet wird, welches eine braune faserige Masse ist, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe auflöst, aus welcher Lösung sich dann nach einer Weile Uranoxydul abzuscheiden anfängt, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Setzt man aber sogleich nach der Auflösung und ehe dies zu geschehen beginnt, kaustisches Ammoniak hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag, der sich allmälig auf Kosten des Wassers oxydirt, mit einer geringen Entwickelung von Wasserstoffgas, von der es an die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben wird, wo es zuerst eine apfelgrüne Farbe erhält, die sich nachher wieder in eine braune verwandelt, worauf es dann Oxydulhydrat ist. Peligot berechnet seine Zusammensetzung nach dem Verlust an Chlor beim Erhitzen des Chlorürs in Wasserstoffgas zu 4 Atomen Metall auf 3 Atome Sauerstoff, was eine nicht annehmbare Abweichung von gewöhnlichen Verhältnissen ist. Rammelsberg hat Peligot's Versuche über das Verhalten des Uranchlorürs beim Erhitzen in Wasserstoffgas wiederholt. Peligot fand, dass das Wasserstoffgas nur ¼ von dem Chlorgehalt wegführt, Rammelsberg fand, dass ⅓ von dem Wasserstoff in Salzsäuregas verwandelt wird. Was dann übrig bleibt, löst sich in Wasser mit heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas auf zu Uranchlorür, während Uranoxydulhydrat ungelöst zurückbleibt. Dadurch wird es zweideutig, ob eine Verbindung des Urans mit Sauerstoff existirt, die dem niedrigeren Chlorverbindungsgrade entspricht.

2. *Uranoxydul* ist der Körper, welchen Arfvedson

durch Reduction mit Wasserstoffgas aus verschiedenen Uranverbindungen erhielt, und welcher eine Zeitlang für Uranmetall gehalten wurde. Es kann nach mehreren Methoden erhalten werden:

a) Man erhitzt grünes Uranoxyd, d. h. Uranoxyd-Oxydul, in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum gelinden Glühen, so lange sich noch Wasser bildet, worauf man es in dem Wasserstoffgase erkalten lässt. Man erhält es dadurch in Gestalt eines braunen Pulvers, welches nahe bis zum Glühen erhitzt, sich entzündet und schwach verglimmt zu Oxyd-Oxydul. Es ist ganz unlöslich in Säuren und befindet sich in einem ähnlichen Zustande, wie geglühete Zirkonerde, Titansäure und Zinnoxyd. Aber es wird von Säuren aufgelöst, die es oxydiren, z. B. von Salpetersäure.

b) Man glüht auf ähnliche Weise in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas das gelbe Doppelsalz von Chlorkalium und basischem Uranchlorid, so lange sich davon noch Wasser und Salzsäure entwickeln. Das Salz schmilzt und das Oxydul setzt sich daraus in Krystallen ab. Wird das Salz dann wieder aufgelöst, so erhält man Chlorkalium und Uranchlorür in der Lösung, während das Oxyd in Gestalt von kleinen regelmäfsigen Octaëdern ungelöst zurückbleibt, die viel Glanz und eine fast schwarze Farbe haben. Bei der Betrachtung unter einem Mikroskope im auffallenden Sonnenlichte zeigen sie sich mit brauner Farbe durchsichtig. Das Pulver davon ist dunkelroth. Nach Wöhler erhält man das Oxydul ebenfalls als schweres, schwarzes, sehr krystallinisches Pulver, wenn man durch Ammoniak gefälltes Uranoxyd in Salzsäure löst, die Lösung mit einem Ueberschuss von Salmiak und eben so viel Kochsalz versetzt, zur Trockne verdunstet und die Masse in einem bedeckten Tiegel zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzt Bei Auflösung der Masse in Wasser bleibt das Uranoxydul zurück. So gebildet befindet es sich ebenfalls in der unlöslichen Modification.

c) Man erhitzt oxalsaures Uranoxyd in einer Retorte so, dass die Masse nicht zum Glühen kommt, während ein Strom von Wasserstoffgas hindurch geleitet wird, setzt dies so lange fort, als sich noch Wasser bildet, und lässt das Oxydul in dem Wasserstoffgase erkalten. Kommt es dann in die Luft, so entzündet es sich von selbst und verglimmt zu grünem

Oxyd. Lässt man es in der Retorte, so dass das Wasserstoffgas langsam gegen Luft ausgewechselt wird, so oxydirt es sich allmälig und wird schwarz. Geschieht aber die Reduction im Glühen, so bekommt man das Oxydul in demselben inactiven Zustande, wie nach den beiden vorhergehenden Methoden. Ob das selbstentzündliche Oxydul in Säuren löslich sei, ist nicht untersucht.

d) Man löst Uranchlorür in luftfreiem Wasser auf, und fällt die Lösung mit kaustischem Ammoniak, wodurch ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht, der das Hydrat des Uranoxyduls ist. Dasselbe wird mit durch Kochen von Luft befreitem Wasser ausgewaschen, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet dann schwarze zusammenhängende Klumpen von glasigem Bruch. Vor dem Trocknen löst es sich in verdünnten Säuren sehr leicht und mit grüner Farbe zu Uranoxydulsalzen auf, aber nach dem Trocknen ist es viel schwieriger darin löslich. Durch Erhitzen in einem Destillationsgefäfse beim Abschluss der Luft giebt es sein Wasser ab, und geht dadurch in den unlöslichen Zustand über. Das Hydrat des Uranoxyduls ist in kohlensaurem Kali oder Natron, in kohlensaurem Ammoniak, so wie auch in kaustischen Alkalien unauflöslich.

Das Uranoxydul besteht aus:

	Procente.	Atome.
Uran	88,136 . .	1
Sauerstoff . .	11,864 . .	1

Atomgewicht: 842,875 = UO oder $\dot{U}$. Es ist eine sehr schwache Base; mehrere von seinen Salzen werden basisch und schlagen sich beim Verdünnen mit vielem Wasser nieder.

Das Hydrat besteht aus 88,226 Procent Uranoxydul und 11,774 Proc. Wasser = $\dot{\text{Ħ}}\dot{U}$.

3. *Uranoxyd* verdient auch eben so gut den Namen *Uransäure,* indem es bestimmtere Eigenschaften eines elektronegativen, als die eines elektropositiven Oxyds hat. Es vereinigt sich allerdings mit Säuren zu löslichen Verbindungen, die als Salze angesehen werden, aber es vereinigt sich nicht mit Säuren nach dem Gesetze, welches für die Verbindungen der Basen mit diesen gilt. Mit Basen bildet es bestimmte Verbindungen, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie alle in Wasser unlöslich sind, so dass, wenn man das Uranoxyd aus

seiner Auflösung in einer Säure durch ein Alkali niederschlägt, sich das Alkali zwischen beiden theilt, und der Niederschlag ein uransaures Salz ist. Dies erschwert die Abscheidung des Uranoxyds in isolirter und reiner Form, so dass man es lange Zeit nicht für möglich hielt, das Uranoxyd oder das Hydrat davon anders als mit einer Basis verbunden darzustellen. Man hat es jedoch nachher auf mehrfache Weise zu bereiten gelernt: *a*) wenn man Uranoxyd-Oxydul in Salpetersäure auflöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet, und das salpetersaure Uranoxyd in der Sandbadhitze so lange geschmolzen erhält, als man bemerkt, dass Salpetersäure daraus weggeht, worauf man die gelbe poröse Masse mit Wasser auskocht, bis sich in diesem nichts mehr auflöst. Dann bleibt ein gelbes Pulver ungelöst, welches keine Salpetersäure enthält, und welches Oxydhydrat ist. Das Wasser zieht daraus ein basisches Salz aus, welches nicht krystallisirt. *b*) Das Uranoxydulhydrat oder Uranoxyd-Oxydulhydrat wird mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, von dem keins von beiden etwas aufnimmt, dann gut ausgewaschen, und feucht und lose bedeckt, so dass es nicht trocknen kann, auf dem Filtrum gelassen, wodurch es sich allmälig oxydirt und schön gelb wird, indem es sich in Oxydhydrat verwandelt. *c*) Ebelmen löst oxalsaures Uranoxyd in Wasser auf; das Salz ist schwer löslich und bedarf eine grofse Menge Wassers, wenn ein bedeutenderer Theil in der Auflösung erhalten werden soll. Die blassgelbe Flüssigkeit wird der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, wodurch sich die Oxalsäure auf Kosten des Uranoxyds zersetzt und ein violettgefärbtes Hydrat von Oxyd-Oxydul niederschlägt, mit Zurücklassung einer wasserklaren Flüssigkeit. Dieses Hydrat wird auf ein Filtrum genommen, gut ausgewaschen und dann in feuchtem Zustande sich zu Oxydhydrat oxydiren gelassen, welches dann über Schwefelsäure getrocknet wird.

Das Hydrat hat eine schön hellgelbe Farbe, ist pulverförmig und leichtlöslich in Säuren zu schön gelben Lösungen. Wird es bei + 100° in einem Strome von Luft erhitzt, so verliert es die Hälfte von dem darin enthaltenen Wasser, und nimmt eine gesättigtere gelbe Farbe an. Wird das zurückgebliebene Hydrat nachher in einem passenden Bad bei einer Temperatur, die + 300° nahe kommt, aber diese nicht über-

steigt, erhalten, so geht auch die noch rückständige Hälfte Wasser weg, und das Uranoxyd bleibt wasserfrei zurück. Es hat dann nach dem Erkalten eine schöne ziegelrothe Farbe. Setzt man das Oxyd einer Temperatur über + 300° aus, so geht $1/9$ von seinem Sauerstoffgehalt weg, es wird dunkelgrün und ist dann in Oxyd-Oxydul verwandelt.

Das Uranoxyd röthet ein feuchtes Lackmuspapier, wenn man es darauf legt, aber ein mit einer Infusion von Campechenholz (mit Hämatoxylin) roth gefärbtes Papier wird dadurch blau. Es bringt also auf das erstere die Reaction einer Säure und auf das letztere die einer Basis hervor.

Das Uranoxyd oder die Uransäure besteht aus:

	Procente.	Atome.
Uran	83,20 . .	2
Sauerstoff . . .	16,80 . .	3

Atomgewicht: 1785,75 = $\bar{U}O^3$ oder $\dddot{\bar{U}}$.

Das über Schwefelsäure getrocknete Hydrat enthält 88,812 Procent Uranoxyd und 11,188 Proc. Wasser = $\dot{H}^2\dddot{\bar{U}}$. Das bei + 100° getrocknete enthält 94,075 Uranoxyd und 5,925 Proc. Wasser = $\dot{H}\dddot{\bar{U}}$. Es nimmt in der Luft das verlorene Wasser nicht wieder auf.

Das Uranoxyd bildet mit Säuren im Allgemeinen leichtlösliche Verbindungen, welche aus 1 Atom Uranoxyd und 1 At. Säure bestehen, ohne Rücksicht auf die Sättigungscapacität der Säure. Dies ist Doppelsäuren ähnlicher als Salzen; das Uranoxyd erfüllt darin also nicht die Bedingung einer Basis. Aber dagegen gleichen die Verbindungen desselben mit Säuren den Salzen insofern, dass sie sich mit anderen Salzen zu Doppelsalzen vereinigen. Wenn das Uranoxyd in Salzsäure aufgelöst wird, so zersetzt sich nicht, wie gewöhnlich, die ganze Quantität des Oxyds in Chlorid, sondern es entsteht eine Verbindung von 1 Atom Uranchlorid mit 2 Atomen Uransäure, also ein wahres Uran-Biaci-Chlorid *). Es ist noch nicht gelungen, das Uranchlorid isolirt hervorzubringen.

*) Dieses Verhalten veranlasste Peligot, sich das Uranoxydul als ein zusammengesetztes Radical vorzustellen, bestehend aus 2 Atomen Uran und 2 Atomen Sauerstoff, welches er Uran nannte, während das Metall den Namen Uranium bekam. Auf diese Weise glaubte er die Eigenthümlichkeiten der Uransäure, die er als Anomalien betrachtete, an-

Ich habe schon angeführt, dass sich das Uranoxyd mit Basen vereinigt und damit unlösliche Verbindungen bildet. Fällt man die Lösung von Uranoxyd in einer Säure mit kaustischem Kali oder Natron im Ueberschuss, so sieht der Niederschlag wie Uranoxydhydrat aus, aber er besteht aus 1 Atom Alkali und 1 At. Uransäure, chemisch verbunden mit Wasser. Während des Waschens wird die Hälfte vom Alkali daraus weggenommen, und der ausgewaschene gelbe Rückstand besteht aus 1 Atom Basis und 2 Atomen Uransäure. Wird er bis zum Glühen erhitzt, so geht das Wasser daraus weg und das Salz bleibt ziegelroth gefärbt zurück, ganz so wie das wasserfreie Uranoxyd. Die Verbindung mit dem Alkali bewirkt, dass das Uranoxyd ein sehr strenges Glühen verträgt, ohne zersetzt zu werden. Wird das Uranoxyd mit kaustischem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak. Versucht man dieses mit Wasser auszuwaschen, so wird es, nachdem das Salz in der Lösung abgeschieden worden ist, schleimig, mengt sich dann mit dem Waschwasser und geht wie eine gelbe Milch durch das Filtrirpapier. Dies wird vermieden, wenn man es anfangs mit einer schwachen Lösung von Salmiak und darauf mit Alkohol wäscht. Wird uransaures Ammoniak erhitzt, so gehen Wasser, Ammoniak und Stickgas weg, während grünes Uranoxyd-Oxydul zurückbleibt. Die Uransäure bildet Verbindungen mit starkem Ueberschuss an Säure, gleichwie die schwächeren Säuren, z. B. wie Kieselsäure und Borsäure, und wenn die Basis darin ein Alkali oder eine alkalische Erde ist, so bleibt auch der Ueberschuss an Uransäure beim Glühen unzersetzt. Mit einem oder zwei Atomen Uransäure erhalten sich beim Glühen auch die Salze der eigentlichen Erden und stärkeren metallischen Basen unzersetzt. Man erhält diese Verbindungen, wenn eine Lösung von Uranoxyd in Salzsäure mit einem Salze von einer andern Metall- oder Erd-Basis gemengt und durch Ammoniak niedergeschlagen wird, mit der Vorsicht, dass nicht der ganze Uranoxydgehalt abgeschieden wird. Der erhaltene Niederschlag ist das uran-

nehmbar erklärt zu haben. Aber er scheint dabei nicht zu erkennen, dass, am gelindesten gesagt, eine Anomalie darin liegen würde, wenn ein und derselbe Körper bald ein Radical und bald eine Basis in Salzen wäre. Dennoch hat er Nachfolger bekommen.

saure Salz der zugesetzten Basis. Arfvedson machte die Entdeckung, dass wenn man diese Salze bis zum gelinden Glühen in Wasserstoffgas erhitzt, entweder die Säure allein zu Oxydul reducirt wird, welches mit der Base in Verbindung bleibt, oder sowohl die Säure als auch die Base reducirt wird; aber in beiden Fällen entzündet sich der Rückstand, wenn er nach dem Erkalten mit der Luft in Berührung kommt, und verbrennt zu einem uransauren Salze. Arfvedson bewies dies beim uransauren Baryt, Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Dagegen fand keine Entzündung statt, wenn uransaures Kali auf dieselbe Weise behandelt worden war. Der Rückstand war Uranoxydulkali, aus dem Wasser nur einen Theil von dem Kaligehalte ausziehen konnte. Aber Säuren zogen ihn völlig aus, indem das Uranoxydul in einem so fein zertheilten Zustande abgeschieden wurde, dass es durch das Filtrum ging, wenn man versuchte, das Gemenge zu filtriren, ehe es sich von selbst geklärt hatte.

Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren und am besten in zweifach kohlensauren Alkalien, und sehr leicht in kohlensaurem Ammoniak auf. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung eines kohlensauren Doppelsalzes, welches gewöhnlich nach einer Weile anfängt, sich in kleinen gelben Krystallen abzusetzen. Fällt man salpetersaures Uranoxyd in concentrirter Lösung mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, und giefst man das Liquidum, im Fall etwas ungelöst geblieben ist, sogleich klar ab, so krystallisirt daraus in einigen Stunden eine Verbindung von Kohlensäure, Uranoxyd und Ammoniumoxyd. Ist die Flüssigkeit verdünnt, so geschieht dies nicht; wird sie aber dann verdunstet, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines hellgelben körnigen Pulvers ab.

Uranoxyd-Oxydul entsteht, wenn man das Oxydhydrat glüht. Es ist dunkelgrün und wurde lange Zeit für Uranoxydul und für die Base in den grünen Salzen des Urans gehalten. Es ist die constanteste von den Verbindungen des Urans. Von der Natur hervorgebracht kommt es in dem Uranpecherz vor, welches hauptsächlich daraus besteht. Dieses Mineral ist es, welches vorzugsweise zur Ausziehung des Urans angewandt wird. Es besteht nach Rammelsberg's Analyse einer so viel als möglich von fremden Einmengungen freien Stufe, die

mit verdünnter Salzsäure von der Einmengung kohlensaurer Erden befreit worden war, aus:

Uranoxyd-Oxydul	79,148
Kieselsäure	5,301
Blei	6,204
Eisen	3,083
Kalkerde	2,808
Talkerde	0,457
Arsenik	1,126
Wismuth und Kupfer . . .	0,648
Wasser	0,362
(Verlust	0,913)
	100,000

Es muss hinzugefügt werden, dass die weniger reinen Sorten, so wie sie am gewöhnlichsten erhalten werden, mit mehreren Schwefelmetallen gemengt sind, welche Schwefel unter dem Ungelösten zurücklassen, wenn man das Mineral in Salpetersäure auflöst. Diese fremden Einmengungen können sein Sulfurete von Blei, Zink, Kupfer und Eisen, nickelhaltiger Kobaltglanz, und ein vanadinhaltiges Mineral, deren Bestandtheile mit Genauigkeit von dem Uran geschieden werden müssen. Verschiedene Chemiker haben zur Reinigung des Uranoxyds verschiedene Methoden angewandt:

1. Arfvedson bewerkstelligte sie auf folgende Weise. Das Mineral wird zu einem feinen Pulver gerieben, dann im Sieden in Königswasser aufgelöst, wobei Schwefel und fremde Gebirgsarten ungelöst zurückbleiben, die Lösung im Wasserbade bis zur Austreibung der überschüssigen Säure verdunstet, darauf mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, indem man damit die Flüssigkeit sättigt und in einer verschlossenen Flasche bei + 40° bis 50° stehen lässt, um die Arseniksäure darin vollständig in Schwefelarsenik umzuändern (was besser erreicht wird, wenn man die Flüssigkeit, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, nach der beim Arsenik angeführten Methode mit schwefliger Säure behandelt). Dadurch werden Arsenik, Kupfer, Blei und Wismuth niedergeschlagen. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird dann im Sieden ausgetrieben, nachdem die Lösung vorher filtrirt worden ist. Darauf wird diese mit kaustischem Ammo-

niak niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und noch feucht in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wobei Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt, von dem die Lösung abfiltrirt wird; verdunstet man sie nun bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, so scheidet sich das darin gelöste Uranoxyd ab, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Platintiegel geglüht wird. Hierdurch verwandelt es sich in grünes Uranoxyd-Oxydul, während die darin enthaltenen uransauren Salze von Kalkerde, Zinkoxyd, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd nicht durch Glühen zersetzt werden. Der geglühete Rückstand wird mit einer etwas verdünnten Salzsäure übergossen und damit digerirt. Geglühetes Uranoxyd-Oxydul ist darin nicht mehr löslich, aber die uransauren Metalloxyde werden davon sehr leicht aufgelöst, so dass dann das Uranoxyd-Oxydul rein und frei von fremden Einmengungen zurückbleibt. Es wird dann zuerst mit sauren und nachher mit reinem Wasser gewaschen, worauf es nach dem Trocknen rein ist.

Die von der Säure aufgelösten uransauren Salze können dadurch zur Gewinnung von Uran angewandt werden, dass man sie mit Ammoniak niederschlägt, durch Wasserstoffgas reducirt und daraus direct in Salzsäure fallen lässt, welche das fremde Metall auflöst und das unlösliche Uranoxydul zurücklässt.

2. Peligot schlämmt von dem zerriebenen Uranpecherz das leichtere Mineralpulver ab, welches fremde Erden enthält, löst das schwerere in Salpetersäure auf, und verdunstet die Lösung zur Trockne. Die trockene Masse wird wieder in Wasser aufgelöst, wobei schwefelsaures Bleioxyd und basische Salze von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Arseniksäure zurückbleiben. Die Lösung wird filtrirt und bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet, worauf man sie zur Krystallisation bei Seite stellt. Die gebildeten Krystalle werden herausgenommen, abtropfen gelassen, wieder aufgelöst und noch einmal umkrystallisirt. Dann werden sie in Aether aufgelöst, die Lösung von dem, was ungelöst geblieben sein kann, abgegossen, verdunsten gelassen, das zurückgebliebene Salz noch einmal in Wasser aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen. Wird das erhaltene Salz dann im Glühen zersetzt, so bekommt man Uranoxyd-Oxydul. Wenn diese Methode auch ein reines Präparat giebt, so ist sie doch sehr unzweckmäfsig wegen der grofsen Menge von Uran, die in der Mutterlauge zurück-

bleibt, zu deren Reinigung sie keine Anweisung giebt, und wegen der langen Zeit, die sie erfordert.

3. Delffs löst das aus dem Erz erhaltene salpetersaure Uranoxyd in sehr wenig Wasser, filtrirt die Lösung und mengt sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd, bis sich das gefällte Uranoxyd darin wieder aufgelöst hat, lässt die Flüssigkeit sich absetzen, giefst das Klare ab, bringt das Gefällte auf ein Filtrum und lässt das Flüssige davon rasch abtropfen. Aus dieser Lösung in Ammoniak schiefst in einigen Stunden das kohlensaure Doppelsalz von Uranoxyd und Ammoniumoxyd an, welches, nachdem seine Auskrystallisirung beendigt ist, herausgenommen, mit ein wenig kaltem Wasser abgespült und bis zum Glühen erhitzt wird.

4. Ebelmen zieht das zu Pulver geriebene Uranerz zuerst mit verdünnter Salzsäure aus, welche kohlensaure Erden auszieht. Das Ungelöste wird mit Kohlenpulver gemengt und in einem bedeckten Tiegel stark geglüht, wodurch viel Schwefel und Arsenik weggehen. Die geglühete Masse wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche Eisen und ein wenig Blei und Kupfer auflöst, dann gewaschen, getrocknet und glühend geröstet, wodurch wiederum Arsenik weggeht. Die geröstete Masse wird in Salpetersäure aufgelöst und der Rest von Arsenik durch Behandlung mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff aus der Lösung niedergeschlagen, worauf man das salpetersaure Uranoxyd krystallisiren lässt, ein paarmal umkrystallisirt und das Uranoxyd daraus durch Oxalsäure niederschlägt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und geglüht.

Von diesen Methoden ist offenbar die von Arfvedson die beste, bei der aufserdem am wenigsten Uranoxyd verloren geht.

Das geglühete Uranoxyd-Oxydul ist ein dunkelgrünes oder selbst fast schwarzes Pulver, je nach seiner Dichtigkeit, aber es giebt immer ein grünes Pulver, wenn man es zerreibt. Von verdünnten oder kalten Säuren wird es nicht aufgelöst, aber durch Salpetersäure wird es in gelinder Wärme in Uranoxyd verwandelt, welches sich in der Säure auflöst. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen und damit in einem bedeckten Gefäfse lange Zeit bei + 100° dige-

rirt, so löst es sich allmälig mit einer schön dunkelgrünen Farbe auf. Das, was Salzsäure nach einer, eine Zeitlang fortgesetzten Digestion noch nicht aufgelöst hat, bekommt oft eine braune oder dunkle violette Farbe, was davon herzurühren scheint, dass die Säure mehr von dem Oxyd aufgenommen hat, mit Zurücklassung entweder von Oxydul oder von einer an Oxydul reicheren Verbindung.

Wird die grüne Lösung mit Ammoniak übersättigt, so schlägt sich ein graugrünes Hydrat von Oxyd-Oxydul nieder, welches sich leicht in Säuren zu einer graugefärbten Flüssigkeit auflöst. Beim Kochen verliert dieses Hydrat sein Wasser, nimmt eine dunklere Farbe an, und bedarf darauf concentrirte und warme Säuren, um wieder aufgelöst zu werden. Uebergiefst man das Hydrat noch feucht mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, so wird es zersetzt, das Oxyd löst sich mit gelber Farbe auf und das Oxydul bleibt in Gestalt eines braunen Hydrats zurück. Wird die Lösung in Schwefelsäure mit Alkohol verdünnt, so schlägt sich ein graugrünes basisches Salz von schwefelsaurem Uranoxydul nieder, während die Lösung schwefelsaures Uranoxyd enthält, von dem sie eine rein gelbe Farbe hat. Wird die Lösung in Salzsäure zuerst mit Alkohol und darauf mit Schwefelsäure versetzt, so erhält man denselben Niederschlag.

Das Uranoxyd-Oxydul besteht aus:

	Proc.	At.		Proc.	At.
Uran	84,783 . .	3	Uranoxydul . . .	32,065 . .	1
Sauerstoff .	15,217 . .	4	Uranoxyd . . .	67,935 . .	1

Atomgewicht: 2628,625 $= \dot{U} + \dddot{U}$.

Nach Peligot's Angabe ist das schwarze Oxyd, welches gebildet wird, wenn man das selbstentzündliche Uranoxydul, S. 777, langsam das Wasserstoffgas, worin es erkaltet ist, gegen atmosphärische Luft wechseln lässt, eine Verbindung von 2 Atomen Oxydul mit 1 At. Oxyd $= \dot{U}^2\dddot{U}$, und dies soll auch gebildet werden, wenn man das grüne Oxyd der Weifsglühhitze aussetzt. Nach Ebelmen ist es nur ein Gemenge von Oxyd-Oxydul mit Oxydul, welches niemals zweimal gleich erhalten wird, und nach Rammelsberg ist es geradezu Uran-

oxyd-Oxydul mit zu geringen Abweichungen im Sauerstoffgehalt, um zu dem Schlusse, welchen Peligot gezogen hat, zu berechtigen. Die Ursache dieser Abweichungen liegt darin, dass zuweilen nicht alle Theile des Uranoxyduls im Glühen vom Sauerstoff so getroffen werden können, dass sie sich in Oxyd-Oxydul verwandeln, und in anderen Fällen, besonders beim langsamen Erkalten in Berührung mit Luft, geschieht es, dass sich ein Theil von dem Oxyd-Oxydul in Oxyd verwandelt. Von diesen nicht grofsen Variationen in dem Gehalt des Uranoxyd-Oxyduls an Uranoxyd, rühren die vielen verschiedenen Resultate der Versuche über das Atomgewicht des Urans her, indem das Oxyd-Oxydul die constanteste von den Verbindungen war, von welchen man bei der Berechnung ausgehen konnte.

Die Uranoxyde werden vor dem Löthrohre durch die schöne grüne Farbe erkannt, welche sie den Flüssen im Reductionsfeuer mittheilen. Diese grüne Farbe geht im Oxydationsfeuer in Gelb über, selbst in zweifach-phosphorsaurem Natron. Chromoxyd und Vanadinsäure geben dieselben Reactionen, aber das Chrom wird nicht gelb in saurem phosphorsauren Natron. Von der Vanadinsäure kann das Uranoxyd dadurch unterschieden werden, dass sich die erstere in kohlensaurem Natron auflöst, wenn sie damit auf einem Platinblech zusammengeschmolzen wird, während dagegen das Uranoxyd nicht davon aufgelöst wird, aber es wird, wenn es sich völlig oxydiren kann, ziegelroth.

Schwefeluran. Wird Uran mit ein wenig Schwefel gemengt und damit erhitzt, so vereinigen sie sich wenig über dem Schmelzpunkte des Schwefels mit Feuererscheinung. Dagegen kann das Schwefeluran nicht erhalten werden, weder wenn man Uranoxydul mit Schwefel erhitzt, noch wenn man es in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas glüht. H. Rose leitete über Uranoxyd-Oxydul, welches er in einer Porzellanröhre sehr heftig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, und hierdurch erhielt er Schwefeluran. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe, und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Chlorwasserstoffsäure greift es nur

wenig an, Salpetersäure aber löst es auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Das Schwefeluran kann auch auf nassem Wege dargestellt werden, wenn man die Lösung eines Uransalzes in eine Lösung von Ammoniumsulfhydrat tropft, und wahrscheinlich erhält man dadurch von einem Oxydulsalz ein Uransulfuretum und von einem Uranoxydsalze ein Sesquisulfuretum. Man hat angegeben, dass das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chokolatebraune Farbe habe. Dies ist unrichtig, und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die Sulfhydrate das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel im Ueberschuss angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlage wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun, und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf, und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Lässt man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, dass er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach gelb, und endlich nach ein paar Wochen orangefarben. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen lässt, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation unterbricht. Wird sie zu lange fortgesetzt, so geht das Oxyd ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulphuretum zu sein, d. h. eine Verbindung von Schwefeluran mit Uranoxyd. In der Hitze giebt sie schweflige Säure, Wasser und Uranoxydul. Chlorwasserstoffsäure löst sie auf, hinterlässt Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohl ausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene, schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Man kennt noch keine Verbindung des Urans mit *Phosphor*. Mit *Kohle*, *Bor* und *Wasserstoff* scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet.

Das Uranoxyd-Oxydul wird in der königlichen Porzellan-Fabrik zu Berlin als schwarze Farbe auf Porzellan angewandt, aber es giebt ein bei weitem nicht so reines Schwarz wie Iridium.

20. — 22. Cerium, Lanthan und Didym.

Auf der verlassenen Bastnäs-Eisengrube in der Nähe von Riddarhyttan in Westmanland ist ein Mineral in ziemlicher Menge vorgekommen, welches für eine Gangart ein ungewöhnlich hohes specif. Gewicht hatte und daher den Namen Bastnäs Schwerstein bekam. Scheele suchte in Bezug auf den Namen vergebens Wolfram darin. Nachher blieb es lange Zeit unberücksichtigt, bis es 1803 gleichzeitig von Klaproth und von mir gemeinschaftlich mit Hisinger der Gegenstand von Untersuchungen wurde, bei denen sich ein neuer Körper darin fand, den Klaproth Ochroiterde und wir Ceroxydul nannten, weil er noch einen höheren Oxydationsgrad hat, und beide Oxyde Salze von verschiedenen Eigenschaften und Farbe geben. Der Name des Radicals Cerium wurde von Ceres abgeleitet, welchen Klaproth in Cererium umänderte, der aber bald nachher wieder aufgegeben wurde. Das Mineral besteht hauptsächlich aus kieselsaurem Ceroxydul und bekam aus diesem Grunde den Namen Cerit. Späterhin wurde das Cerium auch in anderen Mineralien von anderen Fundorten entdeckt, z. B. im Gadolinit, Orthit, Allanit, Yttrocerit, Fluorcerium, u. s. w.

Mosander entdeckte 1839, dass der Cerit aufser dem Metall, welches zwei Oxydationsstufen hat, oder dem eigentlichen Cerium, noch zwei andere Metalle enthält, die beide nur ein Oxyd haben, und von denen er das eine Lanthan, Lanthanum, von λανθάνειν, verborgen sein, und das andere Didym, Didymium nannte, von δίδυμοι, Zwillinge. Mosan-

der's Versuche weisen aus, dass das Cerium stets von diesen begleitet wird, auch in anderen Mineralien, aber nicht immer in gleichen relativen Verhältnissen, so dass es in den Gadoliniten mehr Lanthan und in den Orthiten aus der Gegend von Stockholm mehr Didym enthält.

Die Oxyde von Lanthan und Didym haben so viele Eigenschaften mit dem Ceroxydul gemein, dass sie nicht durch Fällungsmittel abgeschieden werden können. Daher ist es auch noch nicht geglückt, sie zu einem solchen Grade von Reinheit zu bringen, dass sie mit einiger Zuverlässigkeit einzeln studirt werden konnten. Aus diesem Grunde will ich die älteren Erfahrungen über die Verhältnisse der gemengten Metalle vorangehen lassen und darauf anführen, was wir von einem jeden besonders wissen, und dabei, zur Vermeidung von Weitläufigkeit, für das Gemenge derselben, so wie es im Cerit enthalten ist, den gemeinschaftlichen Namen Cerium anwenden.

Das Cerium ist schwer zu reduciren. Vauquelin reducirte weinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienrufs und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Gusseisen, und nur in Königswasser auflöslich. Diese Angabe ist aber durch spätere Versuche nicht bestätigt worden. Wird das Ceroxydul mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich nicht, und man bekommt ein nichtmetallisches, graues Pulver, welches gröfstentheils Oxydul ist. Es lässt sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Children's grofse Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langer Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer. — Im pulverförmigen Zustande erhält man, nach Mosander's älteren Versuchen, das Cerium reducirt, wenn man Chlorcerium durch Kalium zersetzt. Man verfährt am besten folgendermafsen: Man bereitet sich Cerchlorür dadurch, dass man Schwefelcerium, welches sich in einer, an einem Stück Glasröhre ausgeblasenen Kugel befindet, in einem, von atmosphärischer Luft vollkommen freien Strome von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich Chlorschwefel, welcher mit dem überschüssigen Chlorgas weggeht, und Cerchlorür, welches zurückbleibt. Ueber dieses

treibt man nun, während man es erhitzt, Dämpfe von Kalium, so lange diese noch absorbirt werden. Alsdann schneidet man die Kugel ab, und wirft sie in Alkohol von 0,84. Das Chlorkalium, sowie noch vorhandenes freies Kalium, welches sich oxydirt, lösen sich auf, und das Cerium bleibt zurück. Eine kleine Menge davon oxydirt sich indessen; um diese Wirkung zu schwächen, kann man den Alkohol bis zu 0° abkühlen. Sobald alles Chlorkalium ausgezogen ist, trennt man es schnell vom Alkohol, presst es aus und trocknet es im leeren Raum. Es stellt eine dunkel chocolatebraune, pulverförmige Masse dar, die unter dem Polirstahl einen dunkelgrauen metallischen Strich giebt. In diesem Zustande leitet es nicht die Elektricität zwischen einem hydroëlektrischen Paar. An der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Glühen, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd. Nach Mosander's Dafürhalten hat das pulverförmige Cerium eigentlich eine rothe Farbe; denn wenn man es, wie es bisweilen geschieht, mit einem basischen Salz gemengt erhält, und man es mit einer verdünnten Säure behandelt, so geht die Farbe des noch nicht aufgelösten Antheils durch alle Nüançen von Roth, in dem Mafse, als sich die Menge des Metalls vermindert, bis zuletzt nur das farblose basische Salz bleibt. An der Luft oxydirt sich das Cerium auf Kosten ihrer Feuchtigkeit, und dunstet dabei ein sehr unangenehm riechendes Wasserstoffgas aus, ähnlich dem vom Mangan. Im Wasser, besonders im warmen, oxydirt es sich rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas Das Wasser wird dabei nicht alkalisch. Selbst die verdünntesten Säuren beschleunigen sehr die Oxydation. — Das lanthanfreie Cerium bekam Beringer später in Gestalt eines grauen Metallpulvers.

Das Atomgewicht der gemengten Metalle, als *ein* Metall betrachtet, ist zu 574,696 gefunden worden.

Ceroxyde. Das Cerium bildet zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul und Ceroxyd. 1. *Ceroxydul.* Aus dem Cerit, welcher nach Hisinger's Analyse aus 68,6 Procent Ceroxydul, 18 Kieselsäure, 1,25 Kalkerde, 2 Eisenoxyd und 9,5 Wasser besteht, scheidet man es folgendermafsen ab: Man kocht das gepulverte Mineral mit Königswasser, verdunstet die Auflösung

zur Trockne, und löst die Masse, nachdem man sie gelinde erhitzt hat, wieder in Wasser auf. Die abfiltrirte Auflösung versetzt man mit benzoësaurem Ammoniak, wodurch benzoësaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Ceroxydul und Ceroxyd ist, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die Masse in einer Retorte geglüht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Das zurückbleibende Chlorür wird alsdann in Wasser gelöst und durch kaustisches Kali zersetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag ist *Ceroxydulhydrat*, welches beim Auswaschen durch den Einfluss der Luft schnell gelb zu werden anfängt.

Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das Ceroxydul in reinem, wasserfreiem Zustande darzustellen. Versucht man, kohlensaures Ceroxydul in Destillationsgefäfsen zu glühen, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher Ceroxyd enthält, gebildet auf Kosten eines Theiles der Kohlensäure; und glüht man das Oxyd in Wasserstoffgas, so erhält man denselben gelben Körper, welcher aus einer Verbindung der beiden Oxyde besteht.

Das Gemenge von Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd enthält 14,82 Procent Sauerstoff.

2. *Ceroxyd.* Man erhält es durch Glühung des salpetersauren Ceroxyduls, oder durch Glühung des kohlensauren Ceroxyduls bei Luftzutritt. Das geglühete Oxyd ist ziegelroth und pulverförmig. Es wird in Säuren leicht aufgelöst. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äufseren Flamme mit Borax oder phosphorsaurem Natron-Ammoniak geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heifs, tiefroth ist, aber beim Erkalten die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit dem Phosphorsalze zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd, als der Fluss aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zum gelblichen Email. Wird eine Auflösung eines Ceroxydsalzes durch

kaustisches Kali gefällt, so wird eine schleimige hellgelbe Materie niedergeschlagen, welche *Ceroxydhydrat* ist, das beim Trocknen dunkelgelb wird. Wird ein Oxydsalz durch kaustisches Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein basisches Salz. Das Hydrat wird weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf. Die Eigenschaften, welche diese Oxydationsstufe besitzt, rühren vom Ceroxyd her, mit dem die Oxyde der beiden anderen Metalle zwar gemengt sind, aber ohne an den Charakteren Theil zu nehmen, welche es von dem Ceroxydul unterscheiden. Man hat allen Grund zu vermuthen, dass das Ceroxyd ein Sesquioxyd sei, welches aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff besteht.

Schwefelcerium. Es wurde zuerst von Mosander dargestellt. Es bildet sich, unter Verbrennungs-Erscheinung, beim Erhitzen von Cerium in Schwefelgas. Aufserdem kann es auf zweierlei Art erhalten werden, und besitzt nach der verschiedenen Bereitungsart auch verschiedenes Ansehen. Leitet man in der Glühhitze Schwefelkohlenstoff über kohlensaures Ceroxydul, so erhält man ein Schwefelcerium, welches roth ist, ähnlich der Mennige, porös und leicht. Von Luft und Wasser wird es nicht verändert. Wird Ceroxyd mit Schwefelkalium in grofsem Ueberschuss in einem bedeckten Gefäfse und bei Weifsglühhitze geschmolzen, und hierauf die Hepar mit Wasser ausgezogen, so bleibt Schwefelcerium in Form ganz kleiner, gelber, glänzender Schuppen zurück, welche mit gepulvertem Musivgold Aehnlichkeit haben und, unter dem Mikroskop betrachtet, mit gelber Farbe sich durchscheinend zeigen. — Diese beiden, dem Aeufseren nach ungleichen Arten von Schwefelcerium werden von Säuren leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand von Schwefel aufgelöst. Von dem gelben erhält man bisweilen eine geringe Spur davon, welche jedoch nicht wesentlich zur Zusammensetzung zu gehören scheint.

Das Cerium hat noch eine höhere Schwefelungsstufe, welche in der Zusammensetzung dem Oxyde entspricht; sie konnte aber noch nicht in isolirter Gestalt erhalten werden, jedoch in

Verbindung mit elektronegativen Schwefelmetallen als ein Schwefelsalz. Versucht man, mit Schwefelkalium ein Oxydsalz niederzuschlagen, so erhält man ein Gemenge von Oxydulhydrat und Schwefel.

Man erhält ein *Oxysulfuret,* wenn kohlensaures Ceroxydul mit Schwefel destillirt, oder in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas geglüht wird. Es ist ein grünliches Pulver, welches sich in Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel auflöst. Es enthält gewöhnlich eine mechanische Einmengung von etwas basischem schwefelsauren Ceroxydul.

Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von Cerchlorür eingelegt hat, umkleidet sich nach und nach mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen des Phosphors im warmen Wasser leicht abgeschieden werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorige Säure und lässt phosphorsaures Ceroxydul zurück. Es scheint nur ein Gemenge von phosphorsaurem Salz und Phosphor zu sein; denn nach Mosander's Versuchen gelingt es nicht einmal durch Erhitzen von metallischem Cerium in Phosphorgas, beide Körper mit einander zu verbindeni; und setzt man phosphorsaures Ceroxydul in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel einer heftigen Hitze aus, so sintert die Masse zusammen, ohne aber reducirt zu werden.

Kohlencerium. Ceroxyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlencerium ist. Noch warm herausgenommen, entzündet es sich und verglimmt. Setzt man, nach Mosander, oxalsaures Ceroxydul in einer Porzellanretorte der Glühhitze aus, und behandelt den Rückstand mit Säuren, so hinterlassen diese ein Kohlencerium, welches in Säuren unlöslich ist, welches aber nach dem Trocknen beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd verbrennt. Man erhält es ebenfalls durch gelindes Glühen von weinsaurem Ceroxydul. Bei seiner Verbrennung erleidet es keine Gewichtsveränderung und scheint dem nach auf 1 Atom Cerium 2 At. Kohlenstoff zu enthalten.

Selencerium. Es wird erhalten durch Glühen von selenigsaurem Ceroxydul in einem Strome von Wasserstoffgas. Enthält das Salz etwas Oxydsalz beigemengt, so sublimirt sich ein wenig Selen. Das so dargestellte Ceriumseleniet ist ein bräunlich rothes Pulver, das an der Luft nach Selenwasserstoffgas riecht, von Wasser nicht verändert, aber von Säuren unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas aufgelöst wird. An der Luft erhitzt, verbrennt es, es sublimirt sich ein wenig selenige Säure, und es bleibt ein in Säuren sehr wenig lösliches, weifses, basisches selenigsaures Salz in Pulvergestalt zurück.

Verbindungen anderer Metalle mit dem Cerium sind kaum bekannt. Gahn reducirte das Oxyd, mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem andern Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich beim Feilen metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde, und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroxyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat sie sich, nach Verlauf von 19 Jahren, unverändert erhalten.

Nach dem, was aus Mosander's späteren Versuchen über das Cerium und die dasselbe begleitenden Metalle hervorgeht, will ich hier nun Folgendes hinzufügen.

Cerium. Man kann das Ceroxyd auf dreierlei Weise von Lanthanoxyd und Didymoxyd scheiden:

1. Mosander verfährt auf folgende Weise: Man fällt die gemengten Oxyde aus ihrer Auflösung in Salzsäure mit kaustischem Kali, giefst dann die geklärte Flüssigkeit ab und eine concentrirte Lösung von Kalihydrat wieder darauf, mit der man das Oxydhydrat durchschüttelt, während ein Strom von Chlorgas hineingeleitet wird, bis zur völligen Sättigung des Alkali's und der Flüssigkeit, wodurch sich das Ceroxydul zu Ceroxyd oxydirt. Bei der darauf eintreffenden Sättigung mit Chlor wird das Lanthan und Didym, sowie auch ein Theil von dem Cerium, zu einem Gemenge von Chlorür und unterchlorigsaurem Salz aufgelöst, mit Zurücklassung von Ceroxyd in

Gestalt eines nicht mehr ziegelrothen, sondern rein gelben Pulvers, welches, nachdem es in Chlorwasser in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden lang gestanden hat, um einen möglichen Rest von den anderen Oxyden auszuziehen, wohl ausgewaschen wird. Das durch das Chlor Aufgelöste wird durch kaustisches Kali wieder niedergeschlagen, derselben Behandlung unterworfen und diese so oft wiederholt, bis man einen Niederschlag erhält, der sich durch Chlor in Wasser auflöst, ohne Ceroxyd abzusetzen.

Das gesammelte Ceroxyd, welches der Maceration mit Chlorwasser unterworfen und dann ausgewaschen worden ist, wird mit einer Lösung von Kalihydrat gelinde digerirt, welches unterchlorige Säure auszieht, an deren Stelle das Oxyd Kali aufnimmt, das nachher wieder durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen wird, worauf man das Oxyd auswäscht und glüht. Es bleibt dann mit citronengelber Farbe zurück.

2. Ich habe gefunden, dass wenn man die gemengten Oxyde in Salpetersäure auflöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand bis zur Zerstörung der Salpetersäure glüht, das Lanthanoxyd mit sehr wenig Didymoxyd daraus durch Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure und mit 50 bis 100 Theilen Wasser verdünnt worden ist, ausgezogen werden kann, indem man das geglühete Oxyd gelinde damit digerirt. Das zurückbleibende rothbraune Oxyd ist eine Verbindung von Ceroxyd und Didymoxyd, die bei einer Behandlung mit Salzsäure wenig angegriffen wird, aber diese Säure löst daraus das Didymoxyd und einen kleinen Rest von Lanthanoxyd auf. Das geglühete Ceroxyd ist so wenig in Salzsäure auflöslich, dass man es damit kochen kann, ohne dass sich mehr als nur sehr wenig unter einer schwachen Entwickelung von Chlor auflöst. Wird aber das so behandelte Oxyd mit einem Gemenge von Salzsäure und wenig Alkohol übergossen, so verwandelt es sich mit Leichtigkeit in Chlorür und löst sich auf, wobei die Flüssigkeit den Geruch nach Chlor bekommt. Es kann dann mit kaustischem Alkali daraus niedergeschlagen werden.

3. L. L. Bonaparte lässt das so gefällte Hydrat sich zu Ceroxydhydrat oxydiren, löst es in Salpetersäure auf, entfernt einen Ueberschuss davon durch Verdunsten in gelin-

der Wärme, mengt den Rückstand mit sehr wenig Wasser und tropft eine gesättigte Lösung von Valeriansäure in Wasser hinein, so lange sich noch ein Niederschlag dadurch bildet. Dieser Niederschlag ist valeriansaures Ceroxyd, welches eine blassgelbe Farbe hat, und woraus das Ceroxyd durch Alkali oder durch Glühen abgeschieden und rein erhalten werden kann. Diese Scheidungsmethode gründet sich darauf, dass valeriansaures Ceroxyd in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, während sich valeriansaures Didymoxyd leicht darin auflöst, wiewohl es in Wasser unlöslich ist. Man kann daher nicht aus einer neutralen Auflösung das Ceroxyd allein durch eine Lösung von einem valeriansauren Alkali niederschlagen, weil sie dann beide niederfallen. Die gefällte Flüssigkeit enthält alles Didymoxyd und sehr wenig Ceroxyd.

Das schwach geglühete Ceroxyd ist nach Mosander schön citronengelb; erhält man es aber eine Stunde lang im starken Glühen, so bekommt es einen Stich in's Rothe, aber nicht im mindesten in's Braune. Es wird von keiner andern Säure, als von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die es in der Wärme mit einer tief gelben Farbe aufnimmt, die, wenn die Säure gesättigt worden ist, in der Wärme sich in's Rothe zieht. Das Ceroxydhydrat ist schön hellgelb, so lange es noch feucht ist, aber beim Trocknen wird es dunkelgelb und bildet dann Klumpen mit glasigem Bruch. Es löst sich in concentrirten Säuren mit gelber Farbe auf. Durch Salzsäure verwandelt es sich unter reichlicher Entwickelung von Chlor in Cerchlorür. In verdünnten Säuren löst es sich nicht auf, aber es nimmt eine Portion von der Säure auf und verwandelt sich damit in ein basisches Salz.

Von dem *Ceroxydul* im isolirten Zustande wissen wir noch sehr wenig. Es wird erhalten, wenn man kohlensaures Ceroxydul in einem Strome von Wasserstoffgas der Weifsglühhitze aussetzt. Das Hydrat desselben ist farblos, aber es oxydirt sich rasch in der Luft. In kohlensaurem Ammoniak ist sowohl das Hydrat des Oxyds als auch das des Oxyduls in geringer Menge auflöslich. Aber diese Löslichkeit kann nicht zur Scheidung derselben von den beiden anderen Oxyden angewandt werden, weil die Verbindung mit diesen ihre Löslichkeit ver-

hindert. Die Salze des Ceroxyduls sind farblos und haben einen zusammenziehenden, deutlich süfslichen Geschmack.

Lanthan. Wenn man nach der von Mosander angegebenen Methode das Ceroxyd von Lanthanoxyd und Didymoxyd abgeschieden hat, so werden diese durch Kalihydrat niedergeschlagen, der Niederschlag gut ausgewaschen, in Schwefelsäure wieder aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch gelinde Erhitzung über einer einfachen Spirituslampe von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Das hierdurch erhaltene Salz besitzt die Eigenschaft, dass es sich in wasserfreier Form und in einer Temperatur unter + 9° in sehr wenigem Wasser auflöst; aber indem es sich damit vereinigt, erhitzt es sich leicht über diese Temperatur hinaus, was man zu verhindern suchen muss. Zu diesem Zwecke wird ein Gefäfs, welches 6mal so viel Wasser enthält, als das Salz an Gewicht beträgt, in ein Gemenge von Eis und Wasser gestellt, und das Salz in kleinen Portionen nach einander eingetragen, bis sich alles aufgelöst hat. Diese Lösung erhitzt man dann im Wasserbade bis zu + 40°, wodurch das schwefelsaure Lanthanoxyd unlöslich wird und sich niederschlägt, in Gestalt eines schwach amethystrothen Pulvers, dessen Farbe aber doch von Didymsalz herrührt.

Die rückständige Lösung ist röther als vorher. Sie wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand erhitzt, bis alles Wasser daraus ausgetrieben ist, worauf man dieselbe Operation wiederholt, indem man aber die Lösung bis zu + 50° erwärmt und in dieser Temperatur erhält, so lange sich noch Salz daraus absetzt. Die jetzt übrig bleibende Lösung enthält hauptsächlich schwefelsaures Didymoxyd, worauf wir weiter unten wieder zurückkommen werden.

Das in der Wärme gefällte Salz ist schwefelsaures Lanthanoxyd, verunreinigt durch Didymsalz. Man befreit es von chemisch gebundenem Wasser, und lässt es darauf noch 10 bis 12mal aus seiner in der Kälte bereiteten Lösung durch Erwärmen absetzen, um es vollkommen frei von Didym und schneeweifs zu erhalten.

Dann wird dies Salz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, der Nieder-

schlag gut ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht, worauf Lanthanoxyd zurückbleibt.

Das Lanthanoxyd ist weifs mit einem schwachen Stich in's Lachsrothe, vermuthlich herrührend von einem geringen Rückhalt an Didymoxyd. Es verändert sich nicht durch anhaltendes Glühen. Legt man es in Wasser, so vereinigt es sich allmälig damit und zerfällt zu einem weifsen Pulver, welches Lanthanoxydhydrat ist. Diese Veränderung geschieht sehr rasch, wenn das Wasser nahe bei + 100° erhalten wird. Das Hydrat stellt die blaue Farbe auf einem gerötheten Lackmuspapier wieder her, und wird es mit einer Lösung von Salmiak gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und das Lanthanoxyd wird aufgelöst. Das Hydrat ist, gleichwie auch das geglühete Oxyd, leichtlöslich selbst in verdünnten Säuren, aber dagegen ist das Lanthanoxyd ganz unauflöslich in kohlensaurem Ammoniak. Kaustisches Kali fällt aus den Lanthansalzen ein schleimiges Hydrat, welches schwierig auszuwaschen ist, und welches sich dabei gewöhnlich vollkommen in kohlensaures Lanthanoxyd verwandelt, wodurch es zusammenfällt und pulverförmig wird. Das Lanthanoxyd bildet farblose Salze, die einen zusammenziehenden und schwach süfslichen Geschmack haben.

Das Lanthanoxyd wird nicht durch Kalium reducirt, aber wasserfreies Chlorlanthan wird dadurch, wenn man es damit erhitzt, mit Feuererscheinung zersetzt, so dass nach dem Auslaugen der Masse mit Alkohol von 0,90 metallisches Lanthan zurückbleibt, welches mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen, gepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden muss. Es bildet dann eine bleigraue, nicht geschmolzene Masse, die sich mit einem Polirstahle zusammendrücken lässt zu zusammenhängenden, metallisch glänzenden Flittern, die sich weich zeigen. In kaltem Wasser entwickelt es langsam Wasserstoffgas, was sich beim Erhitzen bis zum Brausen vermehrt, während ein schleimiges Hydrat gebildet wird. In der Luft entzündet es sich beim gelinden Erhitzen und verbrennt zu Lanthanoxyd.

Das Atomgewicht des Lanthans ist höher als das der gemengten Metalle. Bei Mosander's Versuchen schwankte es um 680.

Schwefellanthan wird erhalten, wenn man Lanthanoxyd stark in einem Strome von gasförmigem Schwefelkohlenstoff glüht. Es ist ein schmutzig gelbes Pulver, welches in Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Oxydhydrat hervorbringt.

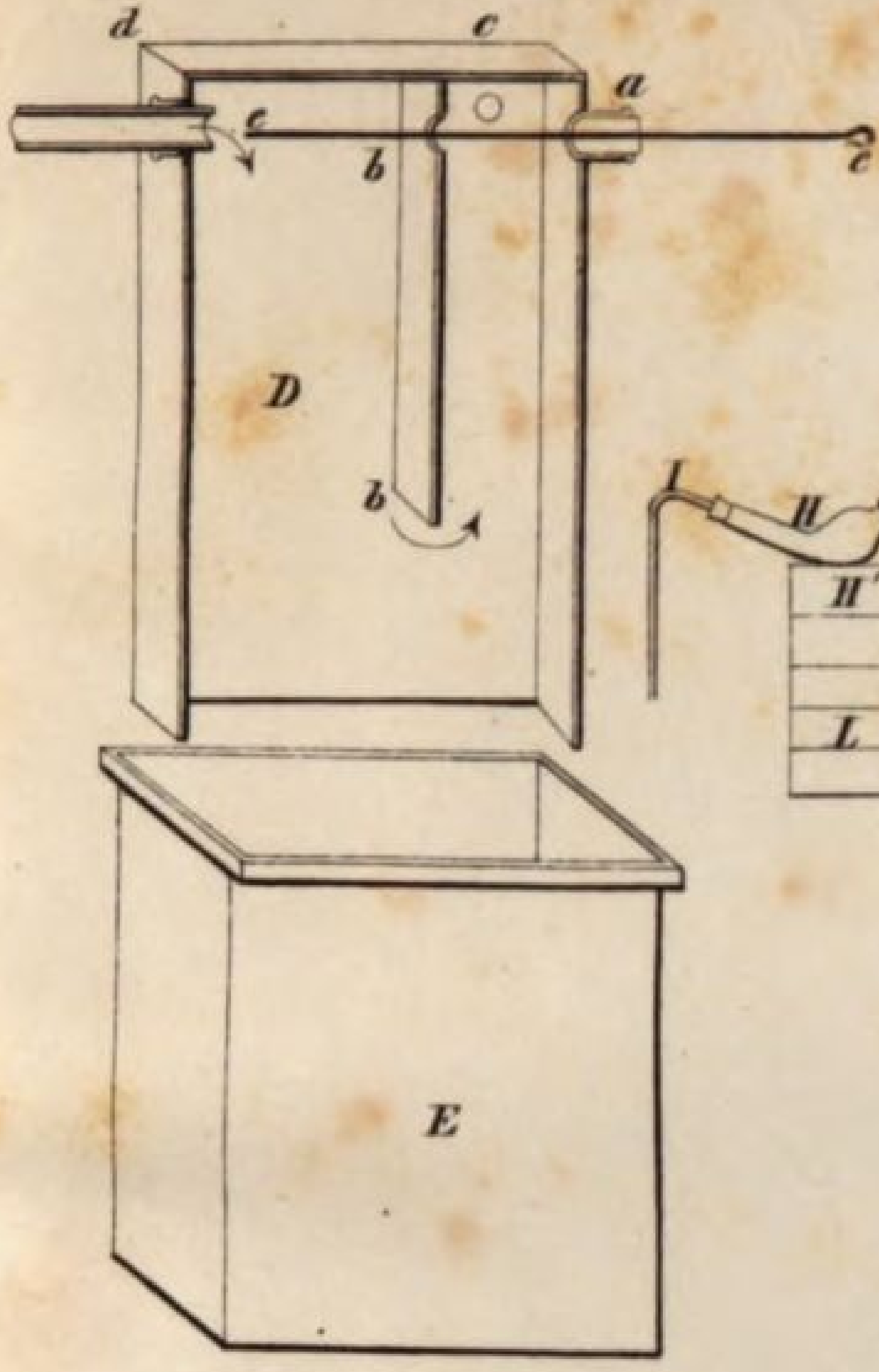
Didym. Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dass nach der Abscheidung des schwefelsauren Lanthanoxydsalzes eine rothe Lösung übrig bleibt, welche schwefelsaures Didym enthält. Sie wird mit einer gleichen Gewichtsmenge Wassers, das mit Schwefelsäure gemengt worden ist, verdünnt, und an einem warmen Orte verdunsten gelassen. Wenn dann nur noch $1/_6$ von dem Volumen der Lösung übrig ist, so wird sie, welche dann gewöhnlich gelb ist, von der auf dem Boden liegenden Salzmasse abgegossen. Diese Salzmasse wird von gröfseren rothen Krystallen und kleineren prismatischen Nadeln ausgemacht. Man giefst darauf ein wenig siedendes Wasser, welches mit den kleineren Prismen rasch wieder abgegossen wird. Die zurückgebliebenen gröfseren rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei von Neuem zweierlei Krystalle, lange, schmale, rhombische Prismen und gröfsere vielflächige rothe Krystalle erhalten werden. Die ersteren werden sorgfältig von den letzteren, welche schwefelsaures Didymoxyd sind, ausgelesen.

Man löst sie nun in Wasser auf und fällt die Lösung mit Kalihydrat im Ueberschuss. Der Niederschlag ist Didymoxydhydrat, welches auf ein Filtrum genommen wird. Es hat eine bläulich violette Farbe und zieht während des Waschens und Trocknens rasch Kohlensäure an. Nach dem Trocknen ist es schwach röthlich violett. Beim Glühen gehen Kohlensäure und Wasser mit Leichtigkeit weg, und Didymoxyd bleibt zurück. Die Farbe desselben ist braun, aber in Rücksicht auf das Gemenge von Hydrat und Carbonat, welches zersetzt worden ist, und die ungleiche Aggregation, in welcher das Oxyd zurückbleibt, ist die Farbe ungleichmäfsig, und die Masse wird theils von im Bruche harzglänzenden, braunen, zuweilen fast schwarzbraunen Klumpen, theils von heller braunen und weniger dichten Theilen ausgemacht. Das Pulver von dem Ge-

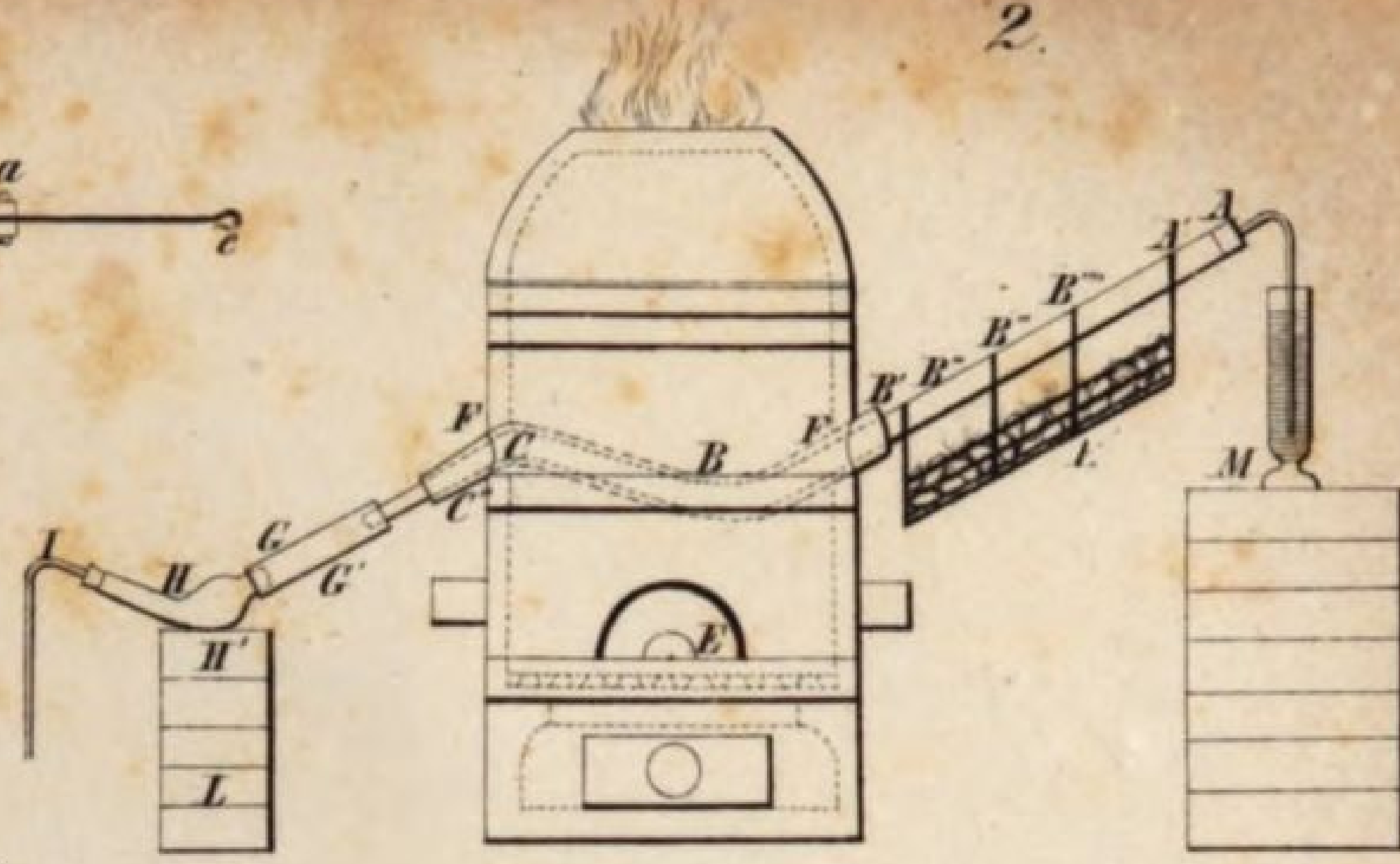
menge ist hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weifsglühen erhitzt, so verliert es die braune Farbe und es bekommt eine schmutzig weifse, in's Graugrüne sich neigende Farbe. Sowohl das braune als auch das schmutzig weifse Oxyd lösen sich in Säuren; das erstere unter Gasentwickelung. In Wasser scheint es sich nicht in Hydrat zu verwandeln. Das niedergeschlagene Hydrat des Didymoxyds löst sich nicht in kohlensaurem Ammoniak. Vor dem Löthrohre im Phosphorsalz giebt es im Reductionsfeuer denselben amethystrothen Stich in's Violette, wie die Titansäure im Reductionsfeuer. Mit kohlensaurem Natron auf Platinblech giebt es eine grauweifse Masse. Seine Salze sind amethystroth mit einem deutlichen Stich in's Blaue.

Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

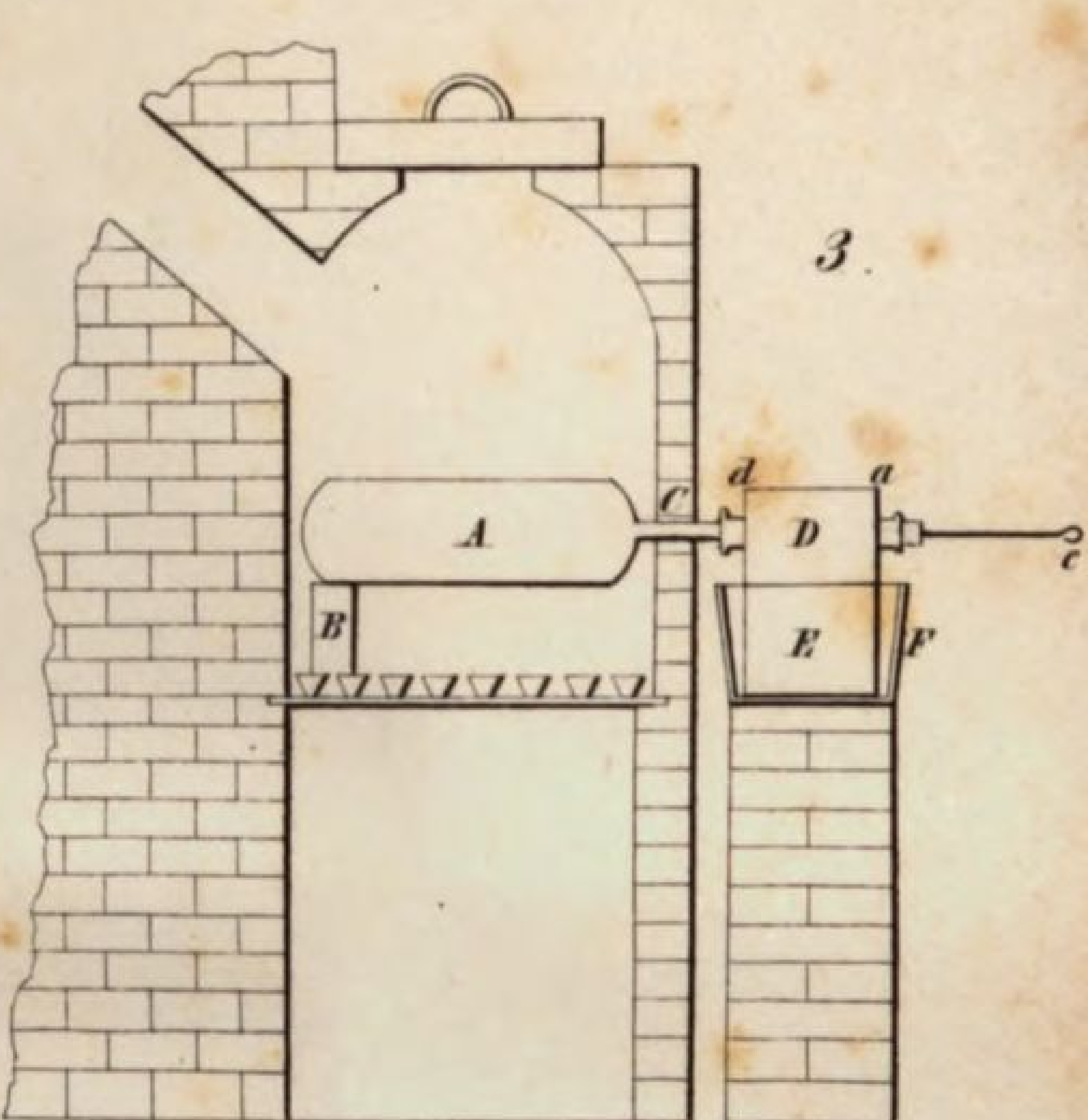
4.


d
c
a
e
b
c
D
b
E

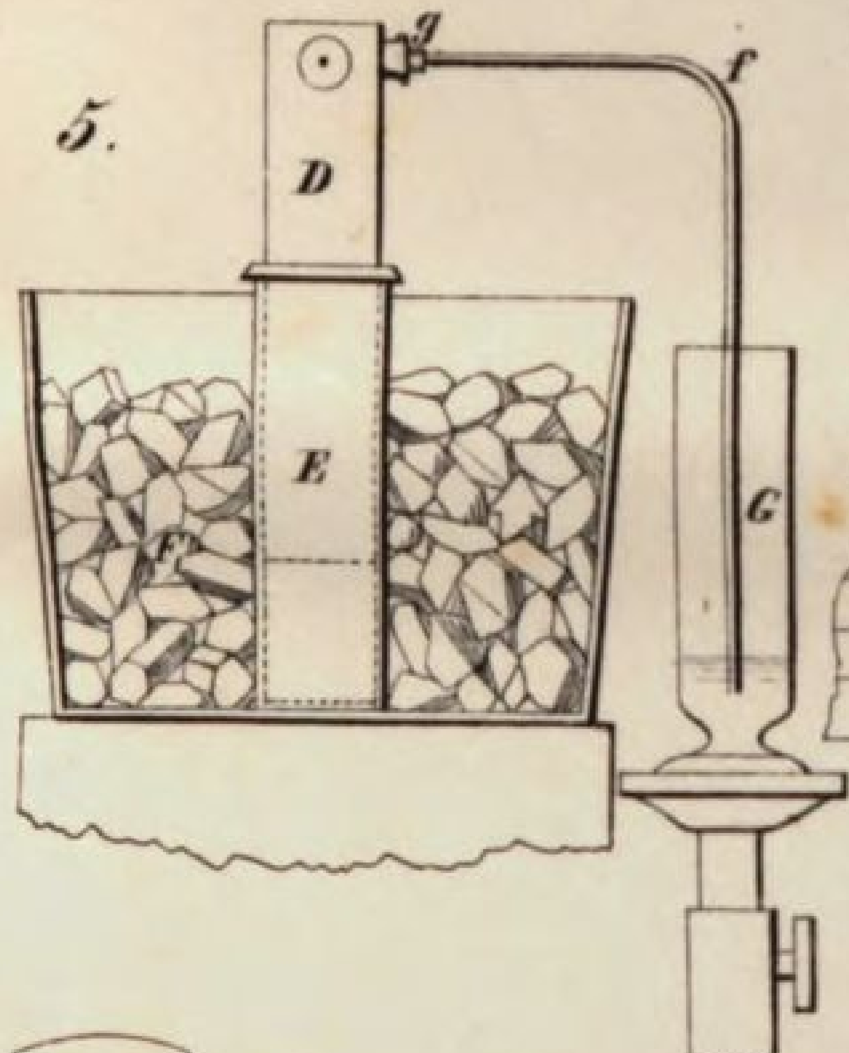
2.


A
A'
B''''
B'''
B''
B'
F
F
C
C''
B
G
G'
H
H'
I
L
E
M

3.

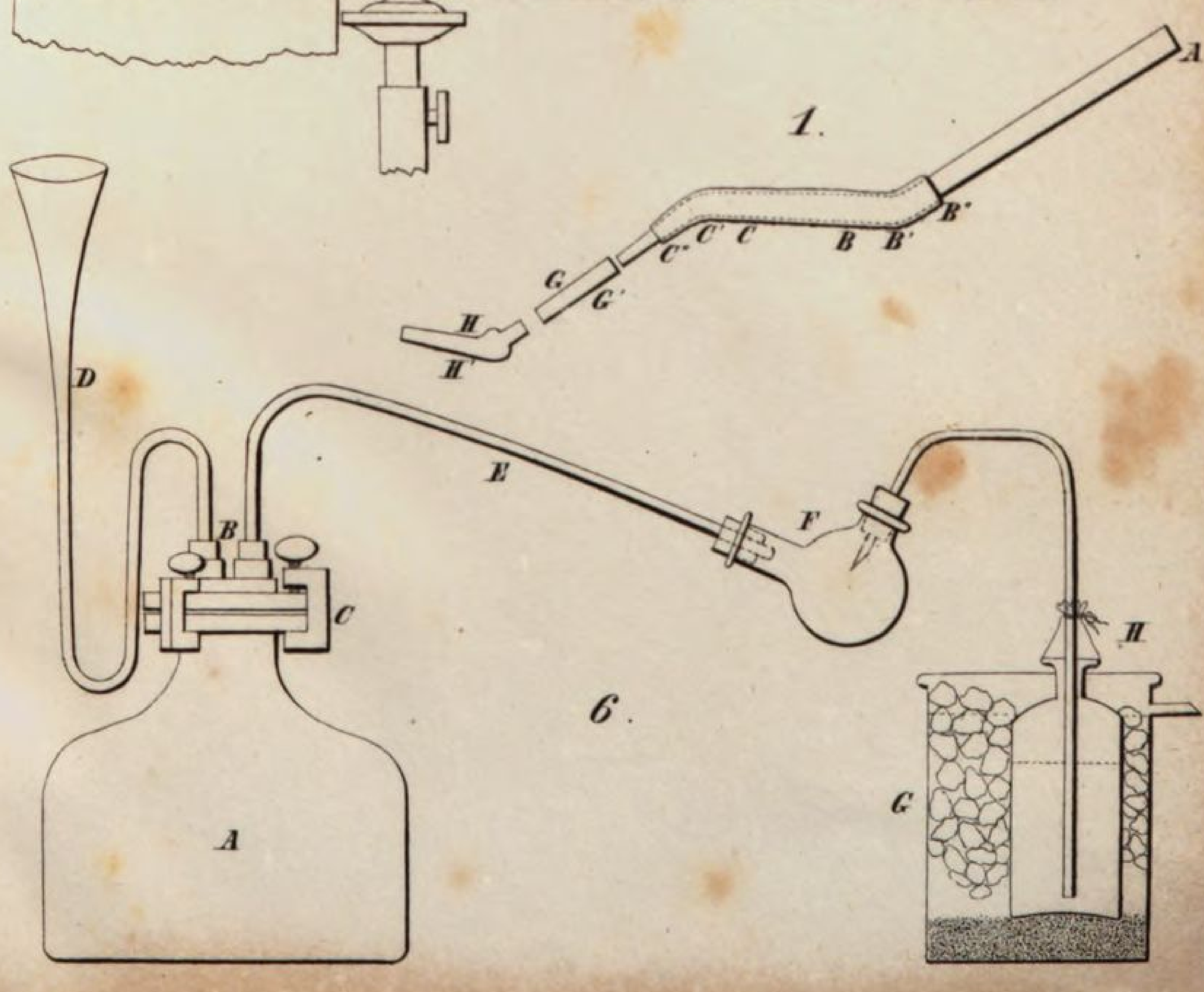

A
B
C
d
a
D
c
E
F

5.


g
f
D
E
F
G

1.

6.


A
B''
B'
B
C
C'
C''
G
G'
H
H'
D
B
C
E
F
H
G
A

Gt. 51 g.

ner
rei

ner
rei

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 2

Dresden ; Leipzig 1856

Chem. 428 h-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11002722-1